



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Académico Profesional de Física

**Estudio de la evolución de la morfología superficial y
cristalización de películas delgadas de Ag / SiO₂
tratadas térmicamente**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

José Ruben ANGULO ABANTO

ASESOR

Ángel Guillermo BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Angulo, J. (2016). *Estudio de la evolución de la morfología superficial y cristalización de películas delgadas de Ag / SiO₂ tratadas térmicamente*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Académico Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 17:00 horas del viernes 29 de enero del 2016 en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la presidencia del Dr. Justiniano Quispe Marcatoma (Presidente), Mg. Jesús Flores Santibáñez (Miembro) y Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez (Asesor), se dio inicio a la Sesión pública de sustentación de tesis para la Licenciatura en Física, mediante la modalidad M1, del bachiller.

JOSÉ RUBEN ANGULO ABANTO

Dando lectura al Resumen del expediente, el Presidente del Jurado, invitó al bachiller José Ruben Angulo Abanto, a realizar una exposición del trabajo de tesis titulado "Estudio de la evolución de la morfología superficial y cristalización de películas delgadas de Ag/SiO₂ tratadas térmicamente".

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente invitó al bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado, el Dr. Justiniano Quispe Marcatoma invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión para dar lectura al resultado de la deliberación. El candidato ha obtenido la calificación de:

Bueno
(MENCIÓN)

16
(NÚMERO)

Dieciseis
(LETRAS)

Finalmente, el Presidente del Jurado, propone al Consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al bachiller José Ruben Angulo Abanto. Siendo las...17:50... Horas, se levanta la Sesión.

Dr. Justiniano Quispe Marcatoma
PRESIDENTE

Mg. Jesús Flores Santibáñez
MIEMBRO

Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez
ASESOR

Estudio de la evolución de la morfología superficial y cristalización de películas delgadas de Ag/SiO₂ tratadas térmicamente

Presentada por:

José Ruben Angulo Abanto

Tesis de Licenciatura

Facultad de Ciencias Físicas Universidad
Nacional Mayor de San Marcos Lima, Perú

2016

Asesor de tesis: Dr. Ángel Bustamante Domínguez

Miembro del jurado: Dr.

Presidente del jurado: Dr

Agradecimientos

Agradezco mi asesor el Dr. Ángel Bustamante Domínguez, por aceptarme para ser parte de su laboratorio, por sus consejos en la realización de esta tesis. También agradezco de manera muy especial al Dr. Luis De Los Santos Valladares de la Universidad de Cambridge (Inglaterra), por las valiosas medidas de SEM y AFM.

Este trabajo de investigación fue financiado con el apoyo del Fondo de Promoción de trabajo de Tesis de Pregrado de la Facultad-UNMSM (Código N° 01544-R-14)

A mis amigos de la facultad de Ciencias Físicas, en especial a José Castañeda y Cristian Asto que aportaron con sus sabios consejos.

A mis padres Cesar Alejandro Angulo Negreiros y Maria Hermelinda Abanto Tolentino por su constante apoyo desde mis inicios como estudiante. A Rocio Francisca Angulo Abanto, mi hermana que con su constante apoyo y carisma. A Cesar Augusto Angulo Abanto y Jhonatan Orlando Angulo Abanto, mis hermanos por su constante apoyo en las buenas y malas. A Daniella Romero por su buen humor, carisma y apoyo incondicional.

Contenido

	Pág.
Lista de figuras.....	VIII
Lista de tablas	VII
Resumen.....	XI
Introducción	13
1. Capítulo I : Conceptos Teóricos	15
1.1 Sólidos	15
1.1.1 Defectos en los sólidos	16
1.2 Películas delgadas.....	19
1.2.1 Crecimiento de películas delgadas por deposición física de vapor.	20
1.2.2 Autodifusión en estado sólido	21
1.2.3 Efecto del tratamiento térmico: recocido.....	23
1.2.4 Orientación preferencial	23
2. Capítulo II: Técnicas experimentales	24
2.1 Introducción.....	24
2.2 Caracterización morfológica.....	24
2.2.1 Microscopio óptico	24
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	26
2.2.3 Microscopia de fuerza atómica.....	28
2.3 Caracterización estructural	30
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	30
2.3.2 Direcciones y planos cristalográficos	32
2.3.3 Tamaño de grano	32
3. Capítulo III : Preparación de la Muestra y Tratamiento Térmico	33
3.1 Introducción.....	33
3.2 Substrato	33
3.3 Limpieza de sustratos	34
3.4 Deposición de plata sobre óxido de silicio	34
3.5 Tratamiento térmico	36
4. Capítulo IV : Resultados.....	38
4.1 Análisis morfológico	38
4.1.1 Análisis por microscopio óptico	38
Análisis por microscopio electrónico de barrido.....	39
4.1.2 Análisis por Microscopio de Fuerza Atómica	43
4.2 Análisis Cristalino	47
4.2.1 Análisis por Difracción de Rayos X	48
4.3 Tamaño de Grano	51
5. Conclusiones y recomendaciones	54
5.1 Conclusiones.....	54
5.2 Recomendaciones	55

A. Anexo: Poster Presentado.....	56
Bibliografía	57

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2.1 Escalas de magnificación de las imágenes ópticas	29
Tabla 4.2 Medidas del tamaño de isla obtenidas por SEM	58

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1 Estructura cubica centrada en las caras	16
Figura 1.2 Defectos puntuales en la red cristalina: a) defecto de vacancia b) defecto intersticial c) defecto de Frenkel d) sustitucional e) Schottky	18
Figura 1.3 a) Se muestra una dislocación de forma frontal y en b) en lateral la dislocación b es el vector de Burgers. c) se muestra el borde de una dislocación causada por un plano extra de atomos.	18
Figura 1.4 Dislocación mixta.....	19
Figura 1.5 Modos de crecimiento Epitaxial [30]	21
Figura 1.6 .Mecanismos de difusión a) vacancia, b) intersticial, c) Intercambio	22
Figura 2.1 a) Esquema de un microscopio óptico Nikon ME600L. b) Referencia tomada para las escalas.....	25
Figura 2.2 a) Esquema un equipo típico de microscopia electrónica de barrido, b) deteccion de electrones secundarios para generar la imagen c) región de interaccion y tipo de respuesta de la muestra [38]	27
Figura 2.3 formación de la imagen de microscopia de fuerza atómica y los principales modos que podemos generar dichas imágenes [64].....	29
Figura 2.4 a) Arreglo experimental para la difracción de rayos X b) Esquema de la ley de Bragg. [40]	31
Figura 2.5 Planos cristalográficos a) (111) y b) (200)	32
Figura 3.1 Proceso de formación de una capa de óxido de una oblea de Silicio	33
Figura 3.1 Esquema microscopio de la limpieza del substrato	34
Figura 3.3 Esquema básico de una evaporadora para deposición de películas delgadas	35
Figura 3.4 a) Esquema de la deposición de la película delgada con el substrato Ag/SiO ₂ /Si (100). b) imagen de la deposición con un microscopio óptico, las regiones claras son del substrato.	36
Figura 3.5 Horno Tubular LEPTOM LTF-PTF MODELO 16/610.....	36
Figura 3.6 a) Fotografía de tratamiento térmico in situ. b) Esquema de los tratamientos térmicos que van desde los 250°C hasta 1100°C.....	37
Figura 4.1 Análisis por Imágenes ópticas a) recocido a 250 °C b) 500 °C c) 700 °C, todos están a 50X de aumento	39
Figura 4.2 Análisis por Imágenes ópticas a) recocido a 900 °C primera muestra b) 900 °C segunda muestra ambas imágenes están a 10X de aumento	39
Figura 4.3 Imágenes SEM de películas delgadas de plata en un substrato de óxido de silicio, con tratamientos térmicos de a)250 °C,b) 350 °C,c) 450 °C y d)500 °C.....	40
Figura 4.4 Imágenes SEM de películas delgadas de plata en un substrato de óxido de silicio, con tratamientos térmicos de 3 horas a)250 °C, y una ampliación en b) de la morfología a dicha temperatura	41
Figura 4.5 Imágenes SEM de películas delgadas de plata en un substrato de óxido de silicio, con tratamientos térmicos de 3 horas a a)500 °C, b)600 °C y c)700 °C mostrando su ampliación en algunas regiones	42
Figura 4.6 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica a) Muestra sin tratamiento térmico b) Recocido a 250 °C c) Recocido a 350 °C d) recocido a 450 °C e) recocido a 600 °C	44
Figura 4.7 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica a) Muestra 825 °C de tratamiento termico b) Muestra 875 °C de tratamiento térmico.....	45

Figura 4.8 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica a) Muestra 1000 de tratamiento termico b) Muestra 1100 de tratamiento térmico	46
Figura 4.9 se observa los DRX para diferentes temperaturas, las direcciones (111) y (200) corresponden a 2θ 38.28° y 44.38°	47
Figura 4.10 a) Muestra As-Grown de Ag/SiO ₂ /Si. b) muestra a 250 °C de tratamiento térmico se muestra en escala logaritmo. c) recocido a 825 °C en escala logarítmica. d) recocido a 850 °C en escala logarítmica también. e) mostramos la temperatura de máxima cristalización 825 °C en escala lineal	49
Figura 4.11 a) muestra el inicio del cambio en la cristalización alrededor de los 950 °C en b) mostramos a 900 °C, c) 1000 °C y d) 1100 °C	50
Figura 4.12 Tamaño de grano, en las dos direcciones [111], [200]	52
Figura 4.13 Distribución del tamaño de isla	53

Resumen

En este trabajo se presenta la caracterización de películas delgadas de plata sobre sustratos de SiO_2/Si , crecidas por deposición física de vapor. El espesor promedio depositado es 100 nm. Los cambios estructurales se estudiaron aplicando diferentes tratamientos térmicos de recocido, a temperaturas comprendidas entre 250 °C y 1100°C. Se estudió las variaciones en la cristalización por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), y la morfología superficial por microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia de fuerza atómica (AFM). Se encontró en las películas cambios en la morfología superficial: estas formaron islas de plata en la superficie del sustrato debido a mecanismos de autodifusión. Adicionalmente, la cristalización mejora con el tratamiento térmico en la dirección [111], hasta los 850°C. Sin embargo, esta presenta un cambio en la dirección de crecimiento [200] a temperaturas mayores de 875°C.

Palabras clave: Cristalización, mecanismos de crecimiento, difracción de rayos X, películas delgadas de plata.

Abstract

Silver thin films deposited on substrates SiO_2/Si by physical vapor deposition were studied. The Samples were annealed, after being grown. At temperatures between 250 °C and 1100°C. Crystallization of the samples was characterized by the technique of X-ray diffraction (XRD) and the surface morphology by light microscopy, scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscopy (AFM). We found islands formed by autodiffusion mechanisms what it has been characterized the growth and morphology of the silver films. Finally, the crystallization of Ag enhanced with increasing temperature in the direction [111], up to 850°C. However, at temperatures above 875°C report a changes in the direction of growth of silver grains [200].

Keywords: Crystallization, growth mechanisms, XRD, thin films of silver

Introducción

La plata tiene especial interés en el Perú debido a su potencial como mineral en bruto (William, 2012). Sin embargo, existe poca investigación local a fin de encontrar mayores aplicaciones y por ende proporcionar un valor agregado. Por otro lado, la plata presenta excelente comportamiento como conductor eléctrico y disipador de calor (Giancoli, 1995). Además, es químicamente inerte, dúctil, maleable etc. dentro de sus aplicaciones podemos mencionar : potente bactericida (Hyung-Jun Jeon, 2003), cátodo en pantallas de diodos orgánicos emisores de luz, micro fabricación de nuevos dispositivos nano electrónicos, disipador de energía, ánodos en celdas solares (Zhizhe Wang, 2014) y en nano estructuras (Hadi Savaloni, 2011) (Shinde, 2014).

Un sistema de bidimensional, películas delgadas presentan cambios en las propiedades finales en contraparte a las exhibidas en másico o bulk (V. Luis De los Santos, 2009). Así la mayoría de los dispositivos electrónicos modernos se encuentran en forma de películas delgadas depositadas en sustratos rígidos. El espesor de dichas películas va desde algunos nanómetros hasta los cientos de ellos. Estas películas están sujetas a esfuerzos que posibilitan su fractura o deformación, produciéndose fallas en sus aplicaciones como dispositivos (Shinde, 2014). La adecuada caracterización, tamaño de grano y orientación de los cristales, es foco de estudio debido a su influencia en las propiedades finales del material (Eliza Hutter, 2015) (M.R. Rashidian Vaziri, 2015).

Las técnicas de deposición para la fabricación de películas delgadas son: sputtering, deposición química de vapor, epitaxia de haz molecular, deposición física de vapor, etc. Deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) se destaca entre otras técnicas por tener alta calidad (Li, 2009), versatilidad, alta reproducibilidad, bajo costo, ambiente agradable, buena adherencia (independientemente del sustrato) y resistencia al desgaste (Lugscheider, 1996) (Paul H. Mayrhofer, 2006); por ello que en este trabajo fue de interés la fabricación por este método PVD.

Estudios anteriores emplearon evaporación física en la fabricación de películas de Oro y níquel (V. Luis De los Santos, 2009) en sustratos óxido de silicio, estudiando la morfología superficial y la cristalización aplicando tratamientos térmicos de recocido. Estos estudios presentan mejoras en la cristalización y cambios en las propiedades de los materiales (eléctricos, magnéticos), además de la formación de islas sobre el sustrato por efecto de autodifusión en el volumen y superficie. El mecanismo de nucleación y crecimiento de islas en películas delgadas por efecto de tratamientos térmicos por

recocido han sido un área de investigación en los últimos 10 años (Haoyan Wei, 2009). La fabricación de dispositivos requiere que los defectos en las películas (de volumen y superficie) sean minimizados. Los defectos en el material aparecen durante el proceso de deposición.

El objetivo de este trabajo es estudiar la superficie de películas delgadas metálicas de plata sobre sustratos de óxido de silicio, las cuales fueron depositadas por (deposición física de vapor). Se realizaron tratamientos de recocido que afectaron la morfología y cristalización de la película. La caracterización se centró en la cristalización por difracción de rayos x y morfología superficial por microscopia electrónica de barrido y de fuerza atómica

1. Capítulo I

Conceptos teóricos

En este capítulo describiremos los conceptos básicos para conocer los procesos que afectan a un material sólido, así explicaremos el crecimiento epitaxial de películas delgadas metálicas y como este es afectado por el proceso de deposición y el tratamiento térmico. Además, describiremos los procesos físicos que afectan la autodifusión y la cristalización de la película.

1.1 Sólidos

Los sólidos cristalinos presentan un arreglo periódico regular en sus partes que lo componen (átomos), delimitados por caras planas, están ordenados y dispuestos en referencia a uno del otro. Además, exhiben simetría alrededor de ciertos elementos tales como puntos, líneas o planos. Esta simetría es una característica importante basada en la estructura interna de cristal. De esta manera nos proporciona un orden local de largo alcance formando la estructura cristalina que se repite en el espacio (Feng Tian, 2014).

Una **red** es una construcción matemática y es infinita en extensión. A cada punto de la red se puede asociar un arreglo de átomos en particular uno respecto de otro, a esto se le conoce como **base**. De esta forma podemos construir la estructura cristalina como una base más una red. Existen 14 maneras únicas de arreglar los puntos en tres dimensiones, estos arreglos son conocidos como **redes de Bravais**. Las 14 redes de Bravais se agrupan en siete sistemas cristalinos. El sistema de interés es el cubico que a la vez se divide en tres: cubica sencilla, cubica centrada en el cuerpo y centrada en las caras.

En una red de Bravais a menudo necesitamos describir un plano o un conjunto de planos, o una dirección o un conjunto de direcciones. **Los índices de Miller** son una notación para realizar ello y convenientemente son aplicados en rayos X.

El sistema cubico centrado en las caras (FCC) es de nuestro interés. Este presenta un factor de empaquetamiento, junto con el sistema hexagonal, de 0.74 y número de coordinación de 12. La estructura y tipo de enlace químico de los metales determina sus propiedades. Por ello la presente tesis centra su interés en las propiedades de la plata (estructura FCC), SiO_2 y Si.

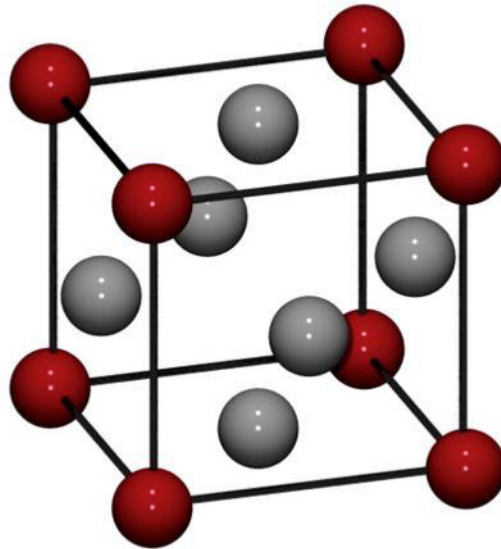


Figura 1.1 Estructura cubica centrada en las caras

La plata tiene una estructura cristalina cubica centrada en las caras FCC, con un punto de fusión de $962\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presenta la mayor conductividad eléctrica de todos los metales (Aaron Kobler, 2015). El silicio (Si) tiene una estructura de diamante (Beam, 1965), su densidad a temperatura ambiente es de 2.33 g/cm^3 y su temperatura de fusión $1412\text{ }^{\circ}\text{C}$ (R. Castanet, 1978). El óxido de silicio (SiO_2) se presenta cuando es cristalino el cuarzo y cuando es amorfo el vidrio, su punto de fusión $1425\text{ }^{\circ}\text{C}$, la obtención de esta capa de óxido en algunos casos se vuelve complicada (Kim, 2012).

1.1.1 Defectos en los sólidos

La estructura cristalina fue presentada como un ordenamiento periódico de átomos. Sin embargo, los cristales reales difieren del modelo ideal debido a que presentan imperfecciones o defectos cristalinos que perjudican el arreglo perfecto de átomos, lo que puede generar cambios en las propiedades del material (ej. densidad, resistencia mecánica, conductividad, etc.). En este sentido, durante la fabricación del material es

importante controlar las condiciones de crecimiento o formación del sólido. Dentro de los métodos aplicados, el tratamiento térmico es una vía conocida para disminuir estos defectos ya que la temperatura y tiempo producen cambios en la entalpía del sistema (Hiroshi, 2014) (Seebauer, 2010) (Rossignol, 2012). Debido a las implicancias en la electrónica moderna el silicio es un excelente ejemplo del control de los defectos y cómo estos afectan las propiedades eléctricas (Oleksandr Malik, 2008) (NOWACKI, 1988). De acuerdo a la dimensión del defecto podemos clasificarlos en 4 grupos: los defectos puntuales, lineales, de superficie y de volumen.

Los defectos puntuales:

- I. **Vacante o vacancia**, viene dado por la ausencia de un átomo en la red cristalina, este espacio vacío puede ser ocupado por un electrón generando así un estado localizado de Boch.
- II. **Intersticial**, los intersticios de la red cristalina (espacios octaédricos o tetraédricos) son ocupados por un átomo.
- III. **Sustitucional**, un átomo diferente reemplaza o sustituye a un átomo que se encuentre en la estructura cristalina, los radios atómicos no deben diferir en 15% sus radios. Un ejemplo es el silicio cuando es dopado con fósforo o boro; estos átomos reemplazan algunos átomos en la estructura del Si.
- IV. **Frenkel**, un átomo que se encuentra en la estructura cristalina pasa a una vacancia, ocupando el espacio vacío y generando un hueco donde este se encontraba.
- V. **Schottky**, se presenta en estructuras iónicas que presentan cargas neutras, debido a la ausencia de un anión. Por compensación de cargas un catión debe retirarse de la red produciendo otra vacancia. causada por un plano extra de átomos.

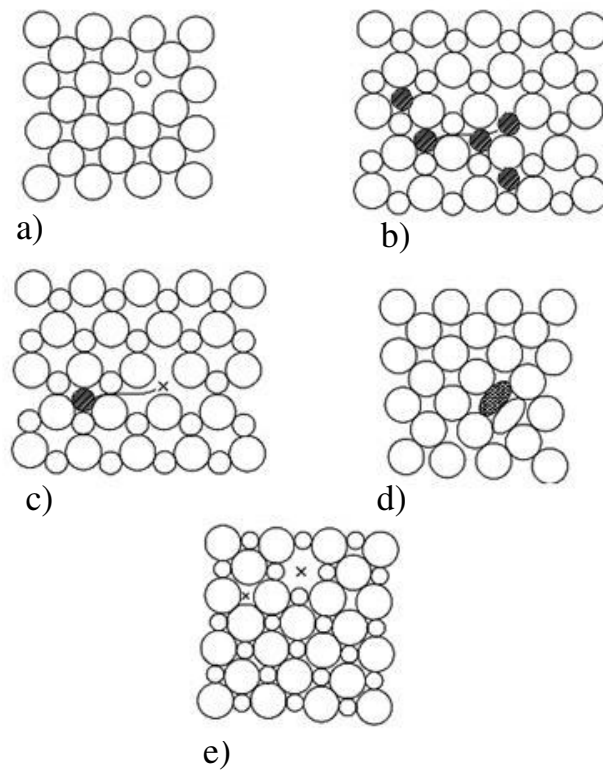


Figura 1.2 Defectos puntuales en la red cristalina: a) defecto de vacancia b) defecto intersticial c) Frenkel d) sustitucional e) Schottky

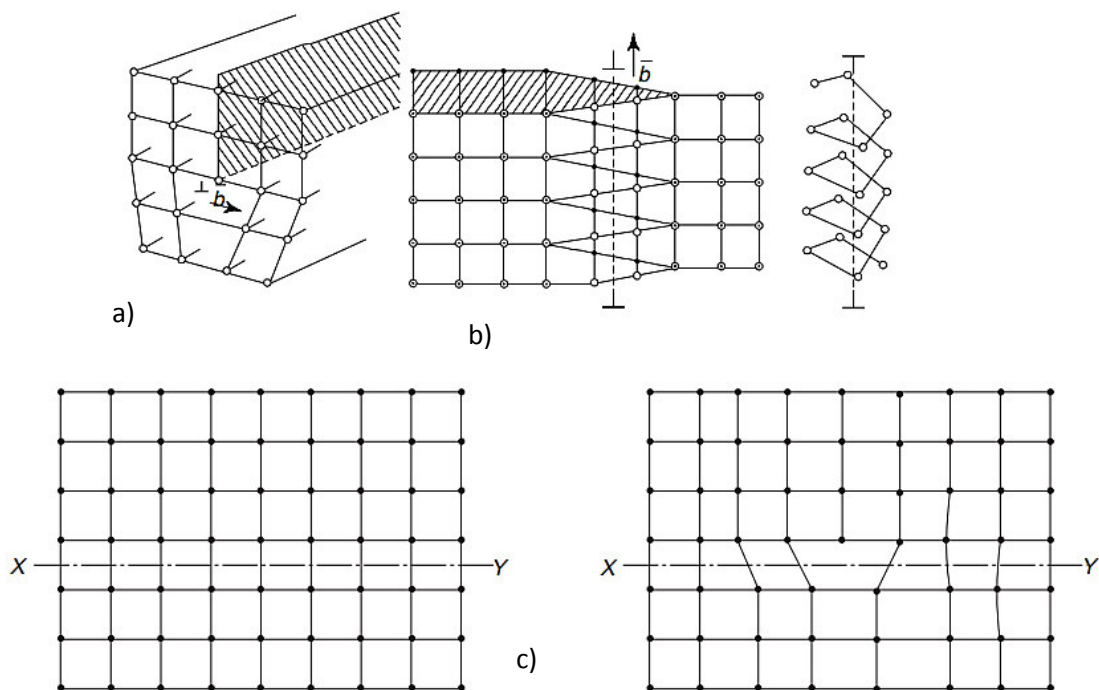


Figura 1.3 a) dislocación de forma frontal, b) en lateral la dislocación \vec{b} es el vector de Burgers. c) se muestra el borde de una dislocación causada por un plano extra de átomos.

Las dislocaciones, son defectos unidimensionales, asociados principalmente con la deformación mecánica debido a la formación de un plano entre los átomos, normalmente en los planos de fácil deslizamiento. Para caracterizar una dislocación se utiliza el concepto del vector de Burgers \vec{b} o vector de cierre, que es el vector desplazamiento necesario para cerrar un circuito realizado paso a paso alrededor del defecto (ver figura 1.3 a y b).

La dislocación helicoidal es el apilamiento en espiral de los planos cristalinos hace que el vector Burgers sea paralelo a la línea de dislocación. La dislocación mixta presenta el doble carácter, tanto de borde como helicoidal, con un único vector de Burgers, compatible con las zonas de dislocación de borde y de dislocación helicoidal. En este caso, el vector de Burgers es paralelo al plano que contiene la dislocación y perpendicular al plano de deslizamiento.

Finalmente, **los defectos de superficie** están asociados a la superficie del cristal y los límites de grano. **Los defectos de volumétricos**, se encuentran en las cavidades y en la precipitación de fases durante el proceso de solidificación.

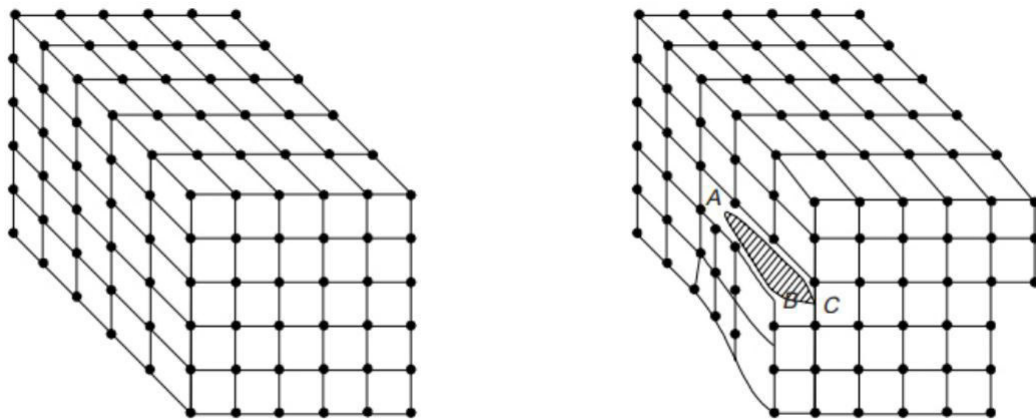


Figura 1.4 Dislocación mixta

1.2 Películas delgadas

Una película delgada es la deposición de una fina capa sobre otro material llamado sustrato, el cual cumple la función de soporte para la película, debido a que este es una capa fina de alrededor de algunos nanómetros hasta cientos de ellos. En algunos casos la película delgada cumple la función de mejorar las propiedades del material,

logrando excelentes propiedades mecánicas del sustrato (D. Bernoulli, 2015). Adicionalmente, películas delgadas son usadas para estudiar las propiedades ópticas y electrónicas. (Barmak, 2014).

1.2.1 Crecimiento de películas delgadas por deposición física de vapor.

Durante la deposición de películas delgadas, determinar la morfología final de estas es complejo debido a procesos de nucleación y crecimiento de una película delgada durante la deposición (Pearsall, 1991). **La interacción** entre **los átomos** que forman la película y **el sustrato** están estrechamente correlacionados con la **morfología final**. En este sentido vamos a describir brevemente tres modos de crecimiento epitaxial (Scheel, 2000):

- I. **Frank-van der Merwe o capa a capa**, el crecimiento se da por capas atómicas colocadas una sobre otra, formando una película con bajo perfil de rugosidad. La energía de interacción entre átomos y sustrato es más fuerte que entre los átomos que conforman la película.
- II. **Volmer-Weber o islas**, es la formación de conglomerados de átomos o *cluster* en la superficie del sustrato de forma aleatoria, y que crecen con el tiempo de deposición. Se produce debido a que la energía de cohesión entre átomos que forman la película es mayor que la existente entre los átomos y el sustrato. Este modo de crecimiento ha sido observado en Ag depositada en GaAs (Placidi, 2000)
- III. **Stranski-Krastanov o capa más isla**, este modo de crecimiento es intermedio a los dos descritos anteriormente. Así los primeros átomos que llegan al sustrato son adheridos a la superficie como una capa. Conforme crece la capa la interacción de los átomos que forman la película migran, formando isla, por lo que el resultado final es una capa más isla. Este mecanismo ha sido observado durante el crecimiento de películas por deposición física de vapor en plata sobre un sustrato de silicio orientado (Ag/Si(111)) (J.A. Venables, 1994) por lo que es de nuestro interés.

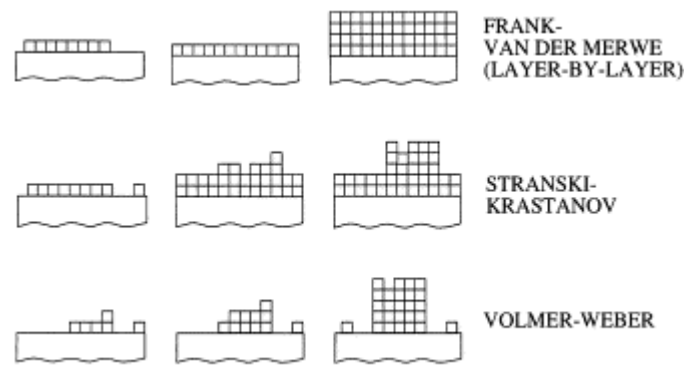


Figura 1.5 Modos de crecimiento epitaxial (Scheel, 2000)

1.2.2 Autodifusión en estado sólido

La autodifusión representa el flujo neto de átomos dentro de un material, así la densidad de defectos influye en el flujo de átomos que se autodifunden. Los átomos están en constante movimiento. A pesar que se encuentran en sus posiciones de equilibrio en la red cristalina, estos pueden tener la energía térmica para migrar de su posición de equilibrio hacia un defecto. Encontramos tres tipos de autodifusión: **la autodifusión por el volumen** del sólido se da principalmente de un sitio regular o intersticial a otro, debido a ello la energía de activación es alta y su difusión es baja. Diferente comportamiento presenta **la autodifusión en la superficie** debido a la densidad de defectos y facilidad de movilidad de los átomos. Finalmente, **la autodifusión por límites de grano** debido al arreglo desordenado que se encuentra alrededor de un grano. La energía térmica para migrar está relacionada por la ecuación de Arrhenius (Kaltenbach, 1999):

$$D = c_0 \exp\left[\frac{-Q}{RT}\right]$$

Donde D , coeficiente de difusión, c_0 es una constante, R es la constante de los gases ($1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$), T es la temperatura absoluta en Kelvin es la energía de activación requerida para que se mueva un número de Avogadro de átomos. La energía de activación es mayor para materiales con mayor punto de fusión y estructuras

compactas, ya que difunden menos. Ahora, vamos a considerar en la película tres mecanismos de difusión (D. Gupta, 1978).

- I. **Mecanismo por vacancia:** ocurre en átomos ubicados adyacentes a una vacancia. Estos migran de su posición de equilibrio al defecto creando una nueva vacancia. Este mecanismo se presenta principalmente en la superficie, límites de grano y dislocaciones. La velocidad de difusión aumenta rápidamente al aumentar la temperatura.
- II. **El mecanismo por intersticio:** un átomo cambia de posición utilizando un sitio intersticial. Suele ocurrir con mayor facilidad debido a la baja energía de activación y a que existen mucho más sitios intersticiales que vacancias.
- III. **Mecanismo por intercambio:** se presenta a altas temperaturas; el intercambio de átomos difundidos se produce a través de la rotación alrededor de un punto medio. La energía de activación para el proceso es muy alta y por lo tanto, es poco probable en la mayoría de los sistemas. En el gráfico se muestra los mecanismos antes mencionados.

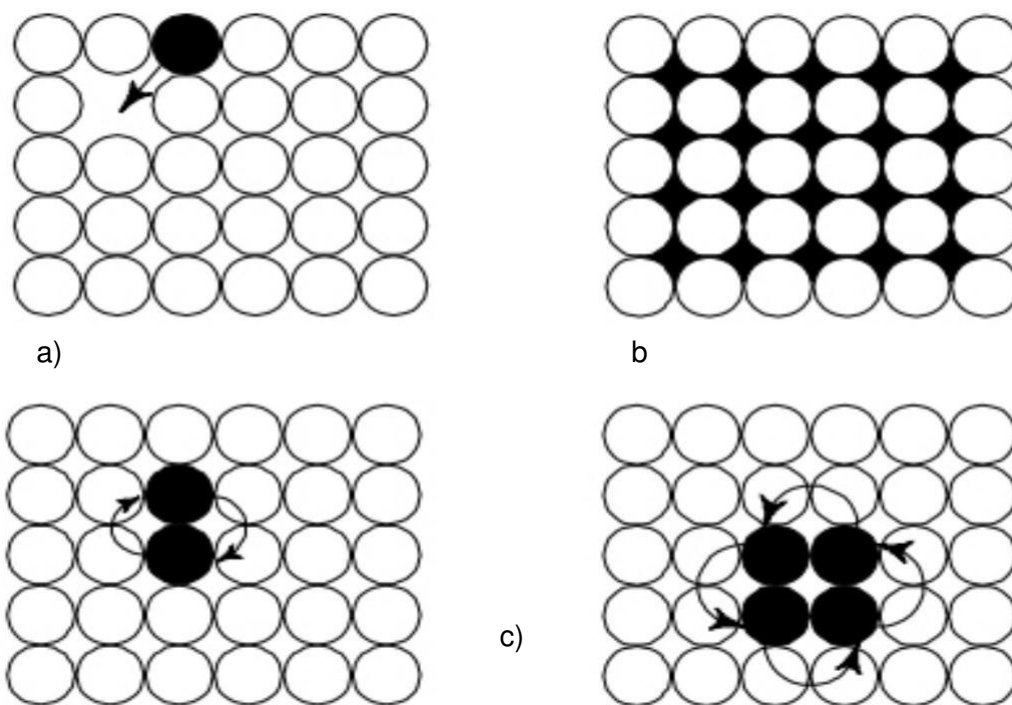


Figura 1.6 .Mecanismos de difusión a) vacancia, b) intersticial, c) intercambio

1.2.3 Efecto del tratamiento térmico: recocido

El tratamiento térmico produce cambios en la estructura del material y en muchos casos ejerce cambios en las propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas (Mehraj, 2015). Además, esto es ampliamente usado para dopaje, oxidación, recristalización, etc (GuozhongCao, 2004) (Mirutu Hashimoto, 1991). En metales el recocido se lleva a cabo para (i) liberar las tensiones en la superficie (ii) modificar propiedades; y/o (iii) producir una microestructura específica. El tratamiento térmico de recocido consiste en tres etapas:

- (i) **Calentamiento** hasta la temperatura especificada previamente, esta rampa de calentamiento debe ser lenta para evitar tensiones en la superficie.
- (ii) **Tiempo de recocido**, se mantiene la temperatura durante un tiempo determinado para permitir cambios significativos en las propiedades del material.
- (iii) **Enfriamiento** del material. De misma manera que el calentamiento, este debe ser lento

1.2.4 Orientación preferencial

Ciertos planos de átomos en un cristal pueden tener importancia particular. En este sentido, la orientación preferencial puede ser útil en muchas aplicaciones, por ejemplo en las propiedades magnéticas del hierro es más sencillo magnetizar el hierro en la dirección [100] que en las direcciones [111] o [110]; este comportamiento también se presenta en otros materiales magnéticos. Durante la deposición, los cristales se encuentran orientados al azar. Sin embargo, la formación de un metal policristalino puede presentar una orientación preferencial debido a la estadística. Así la plata, en *bulk*, muestra un plano cristalográfico preferencial [111]. Por ello, es de nuestro interés estudiar los planos [111] y [200] por efecto de los tratamientos de recocido producimos cambios en la estructura de la película.

2. Capítulo II:

Técnicas experimentales

2.1 Introducción

En este capítulo se describirán las herramientas para la caracterización de películas delgadas. La morfología se analizará usando imágenes ópticas para ver el cambio de la superficie desde un punto de vista amplio. Debido a la poca magnificación, estas imágenes también nos ayudarán a identificar las zonas donde vamos a enfocar los otros métodos de caracterización realizados con medidas de microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Las imágenes serán usadas para medir diámetros de islas y energía de activación de la superficie (para fenómenos de autodifusión). Luego, estudiaremos la rugosidad superficial con microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). Finalmente, observaremos la cristalización del material por DRX. Así, el objetivo de este capítulo es describir de la forma más sencilla, los métodos utilizados para la caracterización de superficies metálicas.

2.2 Caracterización morfológica

Las técnicas utilizadas para la caracterización morfológica son Microscopía óptica, Microscopía electrónica de barrido y el microscopía de fuerza atómica.

2.2.1 Microscopio óptico

El microscopio óptico, también conocido como microscopio de campo claro, es un tipo de microscopio que usa como fuente de luz el espectro visible y un sistema de lentes para amplificar la imagen de la superficie de la muestra. Esta imagen amplificada puede ser proyectada en una cámara de alta resolución para producir una micrografía. Como se observa en la Figura 2.1a, en el visor las imágenes son capturadas y enfocadas por el sistema de lentes.

Típicamente, es un instrumento usado en la metalurgia para observar superficies. Presenta ventajas en la captura de imagen directa sin previa preparación de muestras y es la única microscopía de imágenes en color real; no obstante, el interés del presente estudio sólo se centra en morfologías de superficies y en límites de grano. Por otro lado, una desventaja es la baja resolución, por lo general sub-micras, debido

principalmente al límite de difracción de la luz o la longitud de onda de la fuente. El microscopio utilizado para la caracterización de la superficie fue el Nikon ME600L ubicado en la Universidad de Cambridge. Además presentamos la escala de muestras en el cuadro 2.1 que se relaciona con la figura 2.1.b

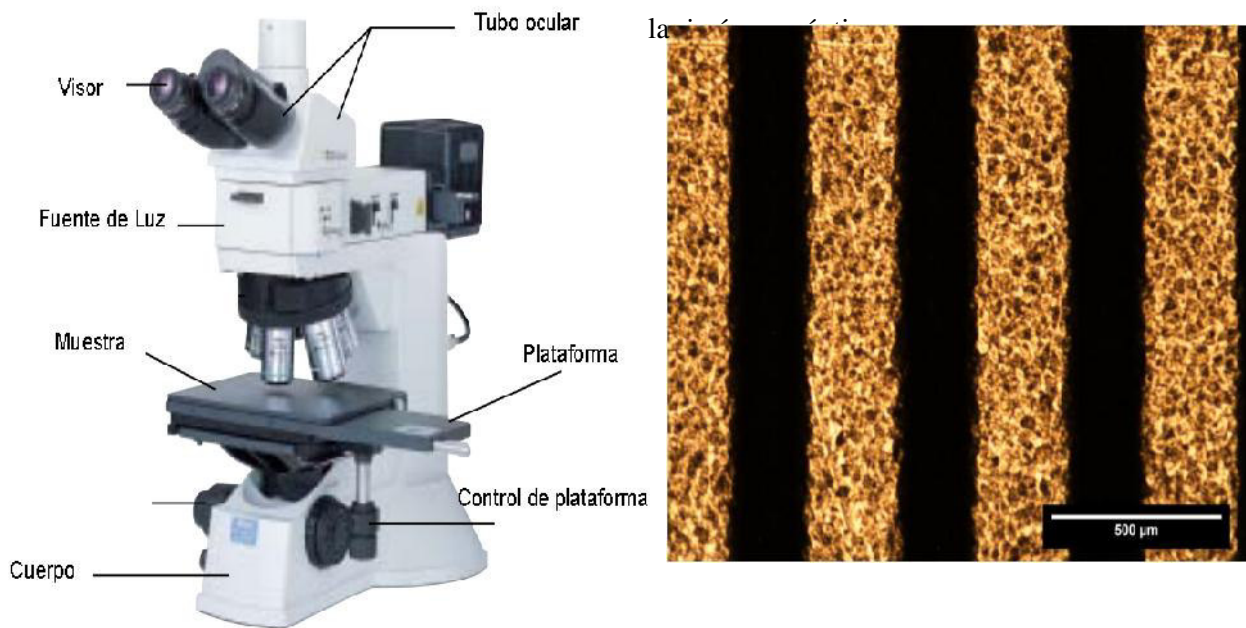


Figura 2.1 a) Esquema de un microscopio óptico Nikon ME600L. b) Referencia tomada para las escalas

Magnificación	Escala
5X	500 µm
10X	250 µm
20X	125 µm
30X	50 µm
100X	25 µm

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

También conocido como AFM, por sus siglas en inglés, es un instrumento que permite la observación y análisis de todo tipo de superficies: metálicas, orgánicas, etc. Toda muestra que es alcanzada por un haz de electrones de alta energía (5 a 40 kV) da lugar a un conjunto de señales que pueden ser detectadas en forma independiente y procesadas de manera electrónica para finalmente ser visualizadas en una pantalla.

Las imágenes se obtienen mediante un sistema óptico-electrónico constituido por las siguientes partes (ver figura 2.2 a):

- Una columna óptico-electrónica que genera un haz de electrones finamente colimados y que inciden sobre la superficie de la muestra analizada.
- Un sistema de doble barrido del haz electrónico.
- Un sistema de detección de las señales, originadas en la superficie de la muestra.
- Un sistema electrónico de amplificación de estas señales.
- Un sistema para la visualización de las imágenes, tubo de rayos catódicos.

Las bobinas del sistema de barrido permiten que el haz de electrones explore una región elegida de la superficie, mediante un barrido vertical y horizontal. Las señales que salen de la superficie de la muestra pueden ser detectadas en forma independiente, convertidas en pulsos electrónicos y luego amplificadas para ser visualizadas en una pantalla ver figura 2.2.b. Estas señales amplificadas modulan la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos para posteriormente mostrar en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida para cada uno de los puntos de la muestra que son barridos por el haz de electrones.

El modo de operación más utilizado es el emisor. En este caso, la señal que se detecta son los electrones secundarios que emite la superficie de la muestra. Las zonas claras y oscuras sobre la pantalla del equipo constituyen así la imagen que nos proporciona el microscopio electrónico de barrido. Las variaciones de intensidad sobre la pantalla del equipo sugieren al observador sensaciones de relieve (Oatley, 1972) (elevaciones y depresiones) que corresponden a la topografía de la muestra analizada, pero las imágenes

que genera un MEB solo son bidimensionales.

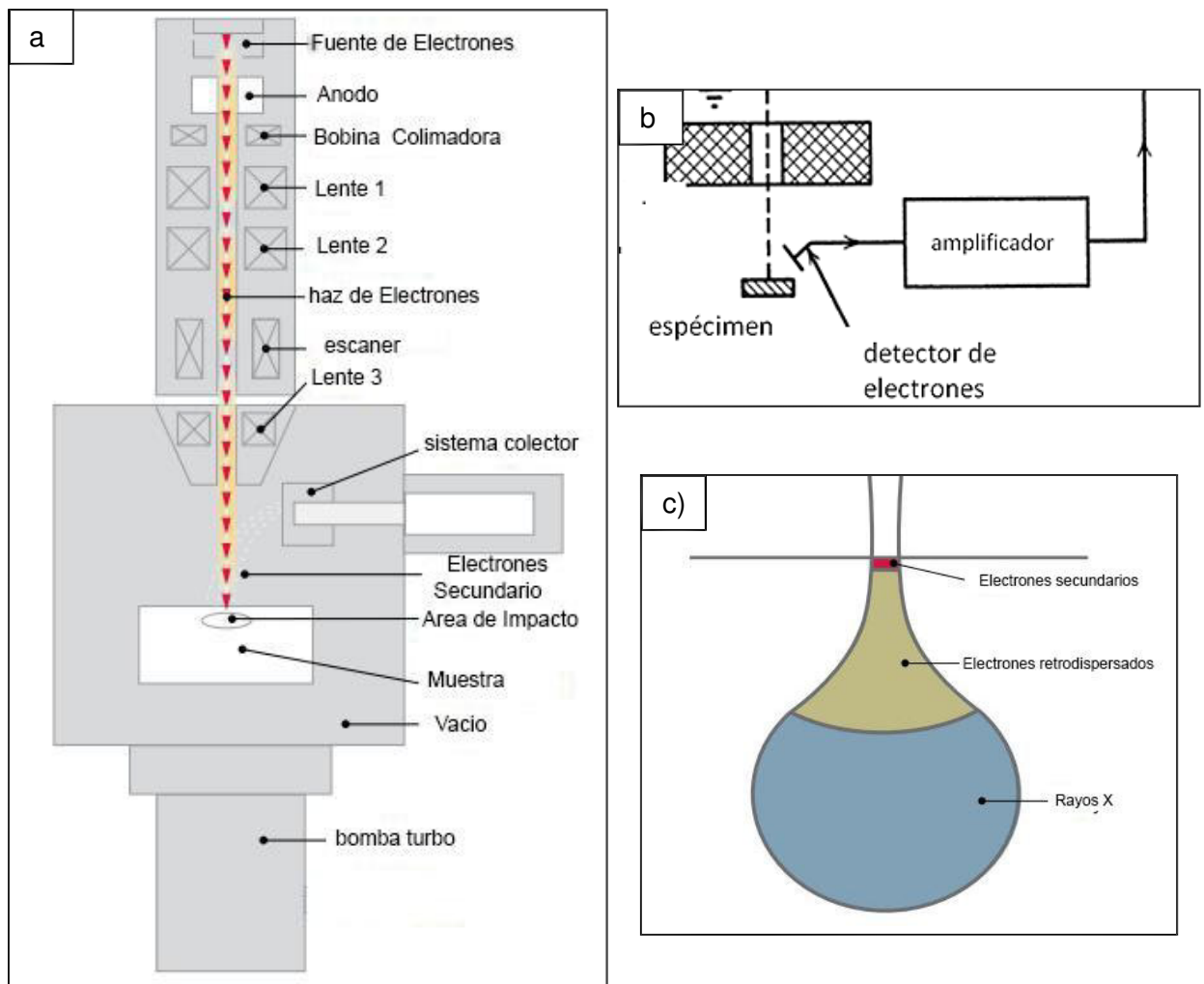


Figura 2.2 a) Esquema del equipo de microscopia electrónica de barrido, b) detección de electrones secundarios para generar la imagen c) región de interacción y tipo de respuesta de la muestra con el haz de electrones (B. Rogers, 2008)

En cuanto a la detección de los electrones la muestra emite dos tipos: (i) electrones con baja energía o electrones secundarios, para observar topología superficial y (ii) electrones retrodispersados o de alta energía, para analizar composición. Además, se utilizó el detector de Everhart & Thornley, llamado así por los diseñadores del tubo centellador, logrando mayor eficiencia en la detección de electrones secundarios.

En este tipo de componentes la grilla, elemento polarizado con el objetivo de atraer o repeler los electrones de baja energía de la muestra, se polariza positivamente a unos 250 V para detectar los electrones secundarios (baja energía). Los electrones secundarios emitidos por la muestra son acelerados hacia el detector por el campo eléctrico resultante y nuevamente acelerados por un potencial más elevado (10 kV) hacia un cristal centellador. En el cristal centellador se origina un pulso luminoso (fotón) por cada electrón incidente. Estos fotones pasan por una guía de luz hacia el

fotomultiplicador. La cascada de fotones resultante es convertida en un pulso eléctrico por un detector final y este pulso se amplifica por medio del sistema electrónico subsiguiente. Para la detección de electrones retrodifundidos (alta energía) se utiliza el mismo dispositivo, pero llevando el potencial de la grilla a un valor ligeramente negativo, de manera que solo los electrones retrodifundidos (alta energía) puedan llegar al cristal centellador ver figura 2.2c. Para la detección de Rayos X se utiliza un detector de Si (Li). Este detector es una lámina de Silicio tratada con Litio, de manera que en su estructura no existan trampas de electrones (defectos cargados eléctricamente).

Entre las principales ventajas del MEB se encuentran: facilidad de interpretación de imágenes una alta resolución entre 30 a 100 Å (a diferencia del microscopio óptico es 10000 Å). Adicionalmente, presenta un amplio rango de aumentos: 20X a 300 000X. Finalmente, para el presente trabajo hemos utilizado la imagen generada por los electrones secundarios (imagen clara de la superficie), los electrones retrodifundidos no se utilizaron debida a que el estudio se enfoca en la morfología y no en la composición. En este sentido, la medida de las islas formadas típicamente en las películas (Giacovazzo, 1992) son realizadas con facilidad, no obstante el proceso para la caracterización de los tamaños de islas es tedioso debido a que se realiza manualmente usando la escala del SEM. El equipo utilizado para esta caracterización es un MEB Phillips XL-30 Ubicada en la Universidad de Cambridge

2.2.3 Microscopia de fuerza atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es un instrumento mecano- óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de una sonda de barrido llamada cantilever. A medida que la sonda se mueve a lo largo de la superficie de la muestra los electrones de la sonda son repelidos por las nubes electrónicas de los átomos de la misma. La altura de la sonda se ajusta de modo automático para mantener constante la fuerza de repulsión. Un sensor registra el movimiento ascendente y descendente de la sonda que se detecta a través de la torsión de este, que produce cambios en la dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever y entrega la información a una computadora, dibujando una imagen tridimensional de la superficie del espécimen (Zangwill, 1988). La muestra es movida en el barrido en las

tres direcciones, así el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle (B. Rogers, 2008).

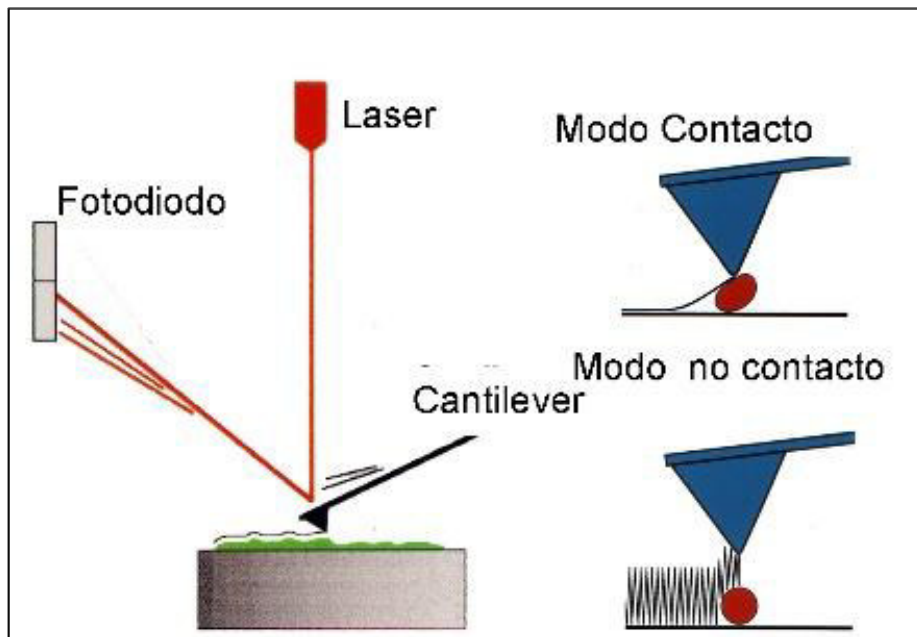


Figura 2.3 formación de la imagen de microscopia de fuerza atómica y los principales modos que podemos generar dichas imágenes

Es importante mencionar que el AFM es un microscopio de sonda de barrido que no emplea la corriente de efecto túnel, por tanto, se puede utilizar también en materiales no conductores. La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de millones.

Hay varios modos de trabajo posibles ver figura 2.3:

- i. **Modo de contacto:** Este modo de barrido provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantilever y la muestra permanece constante. La intensidad de la retro-alimentación mide la altura de la muestra. Este es el modo más común de barrido.
- ii. **Modo de altura constante:** En este modo de barrido la altura del cantilever y la muestra se mantiene constante durante el barrido. Se mide la torsión del cantilever. Al no haber retroalimentación es posible barrer a alta velocidad.

- iii. **Modo dinámico:** Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. La intensidad de la retroalimentación mide la altura, dado que hay poco "rozamiento" de la superficie.
- iv. **Modo sin contacto o tapping:** Este modo de barrido provee retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. La intensidad de la retroalimentación mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra.

En el presente trabajo se realizó las medidas en modo sin contacto o tapping, las cuales fueron obtenidas por un Microscopio Dimension 3100 (instrumento digital) en escaneo ubicado en la Universidad de Cambridge. Las puntas utilizadas corresponden al modelo TESP de Veeco Probes con una frecuencia nominal de resonancia de 320 KHz, un radio nominal de 8 nm y una constante elástica (k) de 42 N/m. Se utilizó el software WSxM para el tratamiento de las imágenes obtenidas.

2.3 Caracterización estructural

A continuación se presenta como determinar parámetros asociados con la estructura cristalina tales como, fases presentes, orientación preferencial, tamaño de grano, porcentaje de cristalinidad

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Max von Laue descubrió en 1912 que las sustancias cristalinas actúan como redes de difracción tridimensionales para ondas electromagnéticas (rayos X) similares a la separación de los planos en una red cristalina. La difracción de rayos X es en la actualidad una técnica común para el estudio de las estructuras cristalinas y espaciado atómico (ver figura 2.4 a).

Difracción de rayos-X se basa en la interferencia constructiva de los rayos-X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, el cual se filtra para producir radiación monocromática, colimada, y dirigida hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (ecuación

2.1). Esta ley relaciona la longitud de onda de radiación electromagnética para el ángulo de difracción y el espaciado entre los planos cristalográficos en una muestra cristalina.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

ecuación 2.1

Donde λ es la longitud de onda de los rayos x, d es el espaciado interplanar, θ es el ángulo difractado. Estos rayos X difractados son detectados, procesados y contabilizados. Mediante la exploración de la muestra se encuentran todas las posibles direcciones de difracción de la muestra (Cao, 2004) debido a la orientación aleatoria del material en polvo o película delgada, como es el caso del presente trabajo. La conversión de los picos de difracción a espaciados interplanares d permite la identificación de la fase o material que estamos analizando en general así como el grado de cristalización u orientación preferencial que presente. La identificación de cada material es única debido a que cada material tiene espaciados definidos d y un θ característico. Típicamente, esto se logra mediante la comparación con patrones de referencia estándar (Power Diffraction File) (Cullity, 2000).

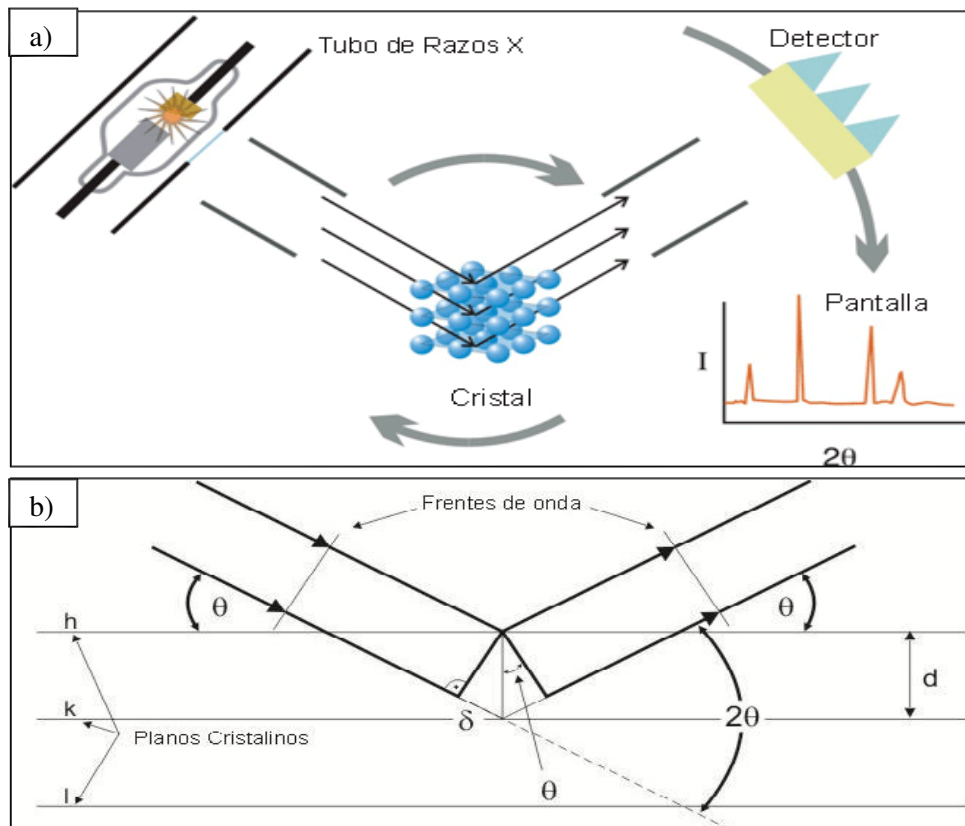


Figura 2.4 a) Arreglo experimental para la difracción de rayos X b) esquema de la ley de Bragg. (Cullity, 2000)

2.3.2 Direcciones y planos cristalográficos

Los valores de los índices de Miller se determinan para poder identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos definidos como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes (x,y,z) del sistema cristalino real, basándose en un sistema de coordenadas cuyo origen está situado en un vértice de la celda unitaria, para designar un plano cristalográfico (h,k,l). Los planos de Ag considerados son (111) y (200), que corresponden los ángulos de 38.784 y 44.142° respectivamente (Cao, 2004) (Cao, 2004).

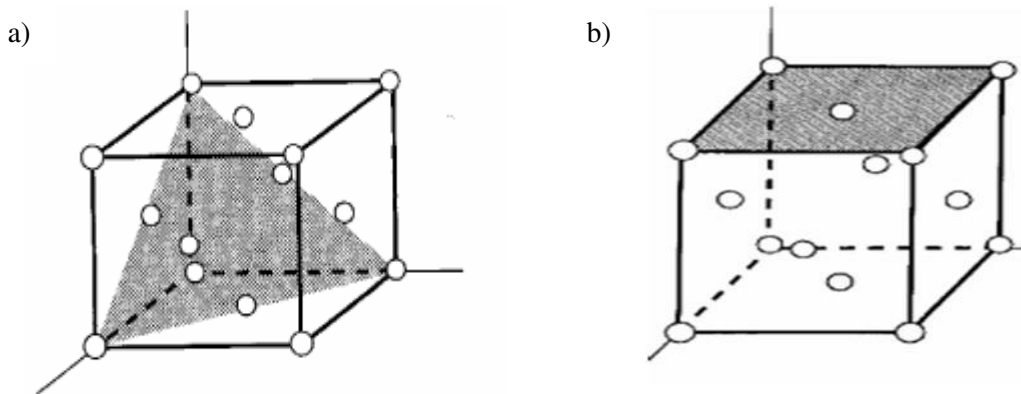


Figura 2.5 Planos cristalográficos a) (111) y b) (200)

2.3.3 Tamaño de grano

El tamaño de grano promedio es usualmente determinado del ensanchamiento de las reflexiones Bragg en DRX y la formula Debye-Scherrer, procedimiento que ha sido seguido en este caso para obtener un valor aproximado a partir del ancho del pico altura media.

$$D = \frac{0.916 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad \text{ecuación 2.2}$$

Donde D es el tamaño de grano, es la longitud de onda que corresponde al tubo de rayos x k-alfa ($\lambda = 1.5406$ nm), β_{hkl} es el ancho media altura de un pico de difracción (en radianes), θ_{hkl} es el ángulo que le corresponde a dicho pico también en radianes. Las medidas de DRX fueron tomados en la Facultad de Ciencias físicas de la universidad Mayor de San Marcos utilizando un equipo de difracción de rayos x marca: BRUKER AXS, modelo D8 Focus, con un detector contador de centelleo

3. Capítulo III

Fabricación y tratamiento térmico

3.1 Introducción

Algunos de los nuevos dispositivos y métodos de fabricación se han desarrollado motivados en proporcionar recubrimientos más delgados, es hoy día la base de nuevas ideas en la fabricación de materiales o soportes con detalle de capas atómicas. Así, en este capítulo nos vamos a centrar en un método de fabricación por deposición física de vapor. Además, introduciremos los efectos del recocido que son reflejados en la estructura.

3.2 Substrato

En el mercado existen diversos tipos de sustratos, como son los de fluoruro de calcio (CaF_2), óxido de silicio (SiO_2) y silicio orientado (Si (111), Si (100)). El uso del sustrato depende de la adherencia y el estudio que se desee realizar a la película. Nosotros nos enfocaremos en los sustratos de Si que posteriormente son oxidados para formar así un sistema de SiO_2 (amorfo)/ Si (111). La fabricación de estos sustratos es realizado a través de un proceso de oxidación de una oblea de silicio por el cual se calienta la oblea, logrando una difusión de oxígeno a través de las primeras capas, este oxígeno forma una capa de óxido (SiO_2) (Madou,

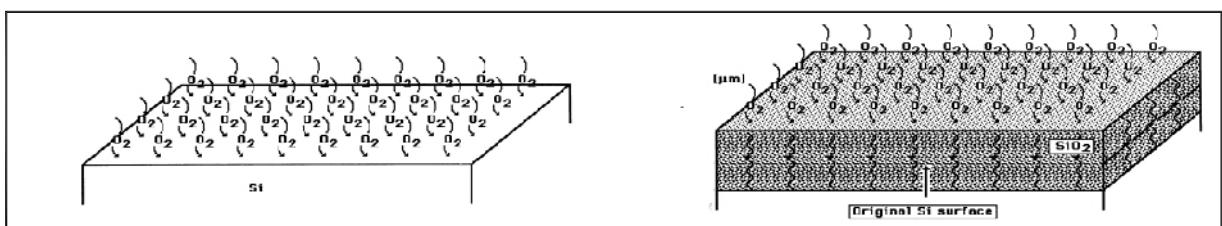


Figura 3.1 Proceso de formación de una capa de óxido de una oblea de Silicio
2002) (Hsin-Fang Lee, 2013).

3.3 Limpieza de sustratos

El objetivo de la limpieza de los sustratos es para evitar errores en la caracterización de las películas. Las impurezas pueden estar poco o fuertemente adheridas a los sustratos de SiO_2 (amorfo)/ $\text{Si}(111)$, esto depende de la afinidad de la partícula con el sustrato. En este sentido, los sustratos se limpian con acetona y algodón con la finalidad de remover agentes orgánicos de gran tamaño, luego se sumergen en un equipo de ultrasonido lleno de acetona durante 15 minutos. Finalmente son secados y limpiados con alcohol isopropílico.

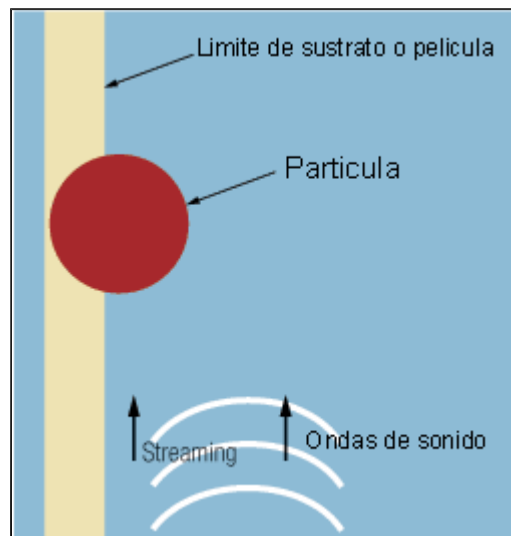


Figura 3.2 Esquema microscopio de la limpieza del sustrato

3.4 Deposición de plata sobre óxido de silicio

La deposición física de vapor, es un conjunto colectivo de procesos utilizados para depositar capas delgadas de material, típicamente en el intervalo de unos pocos nanómetros a varios micrómetros (JohnL.Vossen, 1991). Es fundamentalmente, una técnica de recubrimiento de vaporización, que implica la transferencia de material a nivel atómico. Se utiliza en la fabricación de artículos que requieren películas delgadas para funciones mecánicas, ópticas, químicas o electrónicas. Este proceso comprende tres etapas (Gorge, 1992):

- **Evaporación**, durante esta etapa, un objetivo, que consiste en el material a depositar es calentado por una fuente de alta tensión que calienta la resistencia de tungsteno. Este desaloja átomos de la superficie del objetivo, vaporizándolos.

- **Transporte**, este proceso consiste simplemente en el movimiento de los átomos vaporizados desde el objetivo hasta el sustrato a recubrir y, en general, se da en línea recta.
- **Deposición**, la condensación de material sobre el sustrato para generar la película delgada.

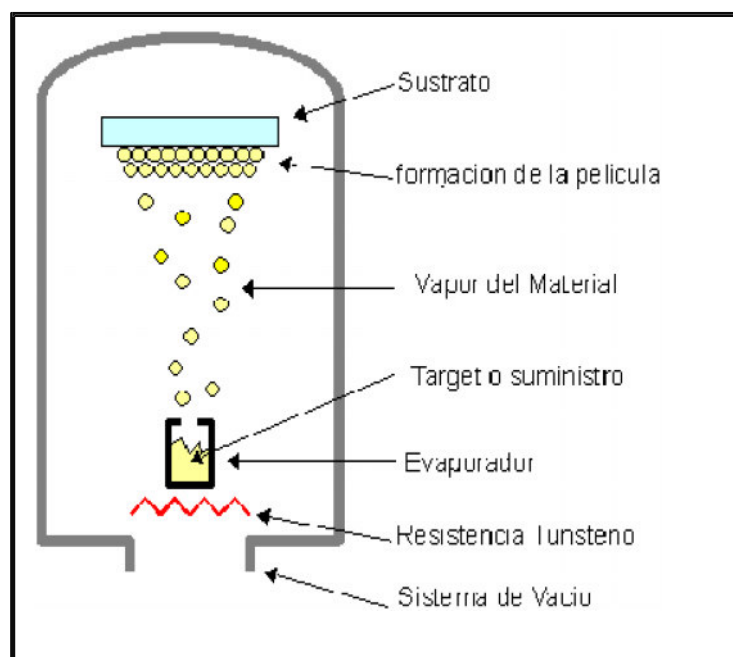


Figura 3.3 Esquema básico de una evaporadora para deposición de películas delgadas

La deposición se realizó a temperatura ambiente. El equipo utilizado es la evaporadora EDWARDS 306 con una presión de trabajo del orden de 10^{-7} mbar. Para llegar a estas presiones el equipo cuenta con una bomba mecánica y una turbo molecular para el ultra alto vacío. La deposición se realizó considerando el procedimiento descrito en la sección de la limpieza de los sustratos. Así, para la deposición se colocaron granos de plata en el boat de tungsteno a aproximadamente 10 cm por debajo del sustrato, la tasa de deposición se mantuvo alrededor de 0.1 nm/s. Para calcular el espesor promedio el equipo cuenta con una microbalanza de cristal de cuarzo que lo situamos junto a la muestra. El espesor promedio es de 100 nm y encontramos que la deposición es uniforme como se observa en microscopía óptica.

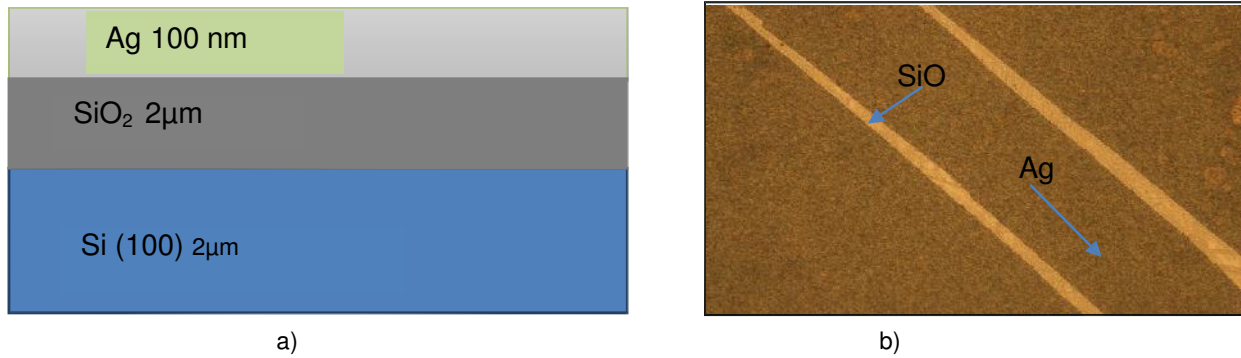


Figura 3.4 Esquema de la deposición de una película delgada de plata sobre sustrato SiO_2/Si (100) en a). Imagen de la película depositada con un microscopio óptico, las regiones claras son del sustrato b).

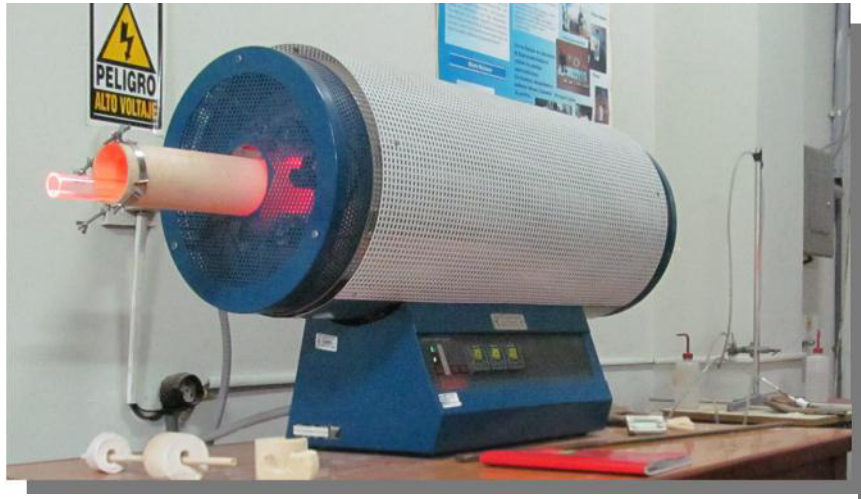


Figura 3.5 Horno tubular *LEPTOM LTF-PTF MODELO 16/610*

3.5 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico es un término dado a cualquier tecnología de tratamiento que implica altas temperaturas y tiempo, éste es usado en diferentes materiales para modificar sus propiedades estructurales, tamaño de grano, cristalización, etc (R. Jolly Bose, 2015) (Sudha, 2015) con el objetivo de modificar las propiedades físicas del material. El horno utilizado en el recocido es un horno tubular *LEPTOM LTF-PTF MODELO 16/610* con el que cuenta la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM (ver figura 3.5). Los tratamientos térmicos fueron con un flujo de aire sobre un crisol que cumplió la función de soporte. Las muestras se colocaron dentro de un tubo de cuarzo debidamente limpiado con alcohol. El esquema es representado en la figura 3.6a. El

calentamiento de las muestras Ag fueron a una velocidad de $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se dejó estable por 3 horas para luego ser enfriada a una velocidad de $2.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; esto es para evitar tensiones en la superficie que pueden generarse cuando el sistema presenta cambios bruscos de temperatura en la superficie. En la figura 3.6b mostramos las temperaturas a las cuales se realizaron los tratamientos térmicos, las cuales son 250, 350, 450, 500, 600, 700, 800, 850, 875, 900, 950, 1000 y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Debemos tener en cuenta que las temperaturas observadas pasan los 961.8°C , que es el punto de fusión del material. La razón es observar el comportamiento de la estructura y morfología del material a altas temperaturas.

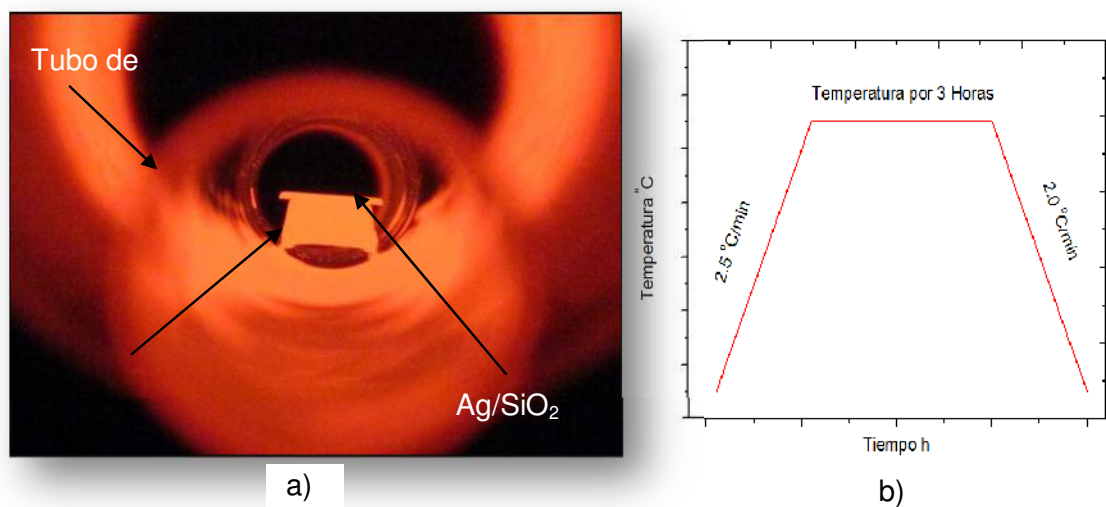


Figura 3.6 Fotografía de tratamiento térmico in situ en a). Esquema de los tratamientos térmicos que van desde los 250°C hasta 1100°C b)

4. Capítulo IV

Resultados

4.1 Análisis morfológico

Estudio de la morfología se realizó por tres métodos de observación. Primero, usando microscopia óptica se determinó la morfología general de la superficie, formación de aglomerados y cómo cambia la película con los recocidos. Segundo, usaremos las imágenes de alta resolución del microscopio electrónico de barrido y, con ello, determinamos los tamaños de grano por efecto de la difusión. Finalmente, con el microscopio de fuerza atómica estudiamos la rugosidad de la superficie.

4.1.1 Análisis por microscopio óptico

Imágenes ópticas fueron tomadas para todas las temperaturas de recocido. En la figura 4.1 la micrografía fue realizada con un aumento de 50x. La película crecida presenta uniformidad en la superficie. Para la identificación del substrato hemos rayado la película con un alfiler luego del recocido, con ello en las imágenes ópticas por contraste podemos identificar el substrato y la película (figura 4.1b). Debido a la técnica de caracterización, conforme aumentamos la temperatura de recocido no es posible apreciar la formación de islas o apreciables tamaños de grano, manteniéndose la superficie aparentemente uniforme. Sin embargo, a la temperatura de 900° C la formación de aglomeraciones de átomos de plata, debido a mecanismos de difusión del metal, ha aumentado de forma que es posible apreciar.

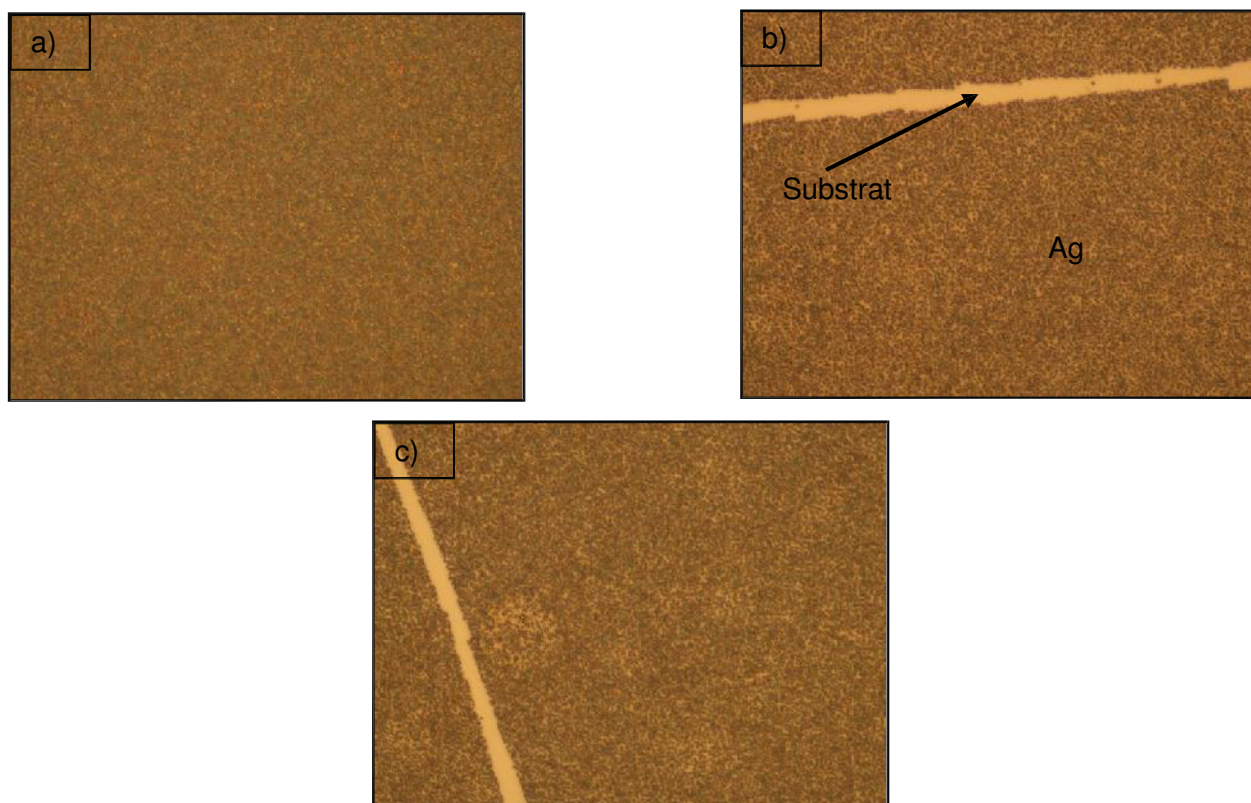


Figura 4.1 Análisis por imágenes ópticas a) recocido a 250 °C b) 500 °C c) 700 °C, todos están a 50X de aumento

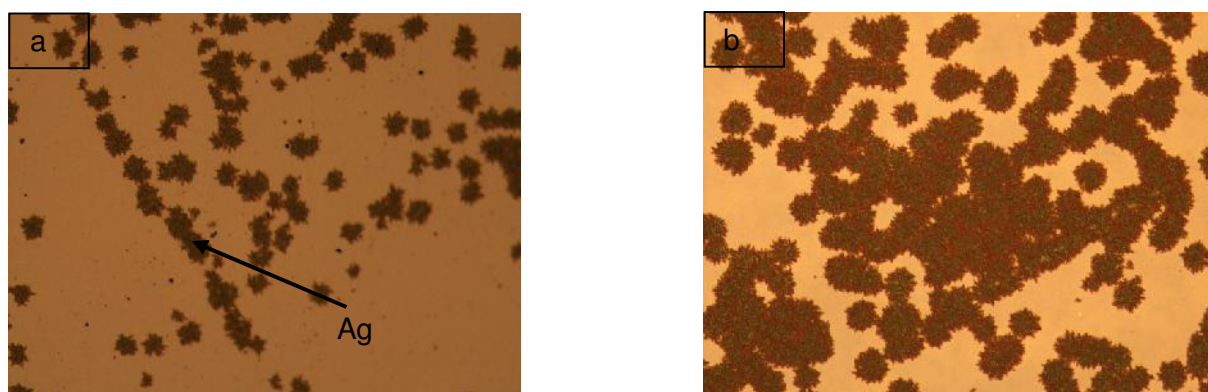


Figura 4.2 Análisis por Imágenes ópticas a) recocido a 900 °C primera muestra b) 900 °C segunda muestra ambas imágenes están a 10X de aumento

Análisis por microscopio electrónico de barrido

Las micrografías de MEB de las películas de plata obtenidas después de efectuados los tratamientos térmicos se muestran en la Figura 4.3, donde se observa que el crecimiento de la película es por el mecanismo Stranski- Krastanov (isla + película) ya que en los tratamientos térmicos muestra la formación de islas, esta formación es favorecida cuando la película crecida presenta islas. La figura 4.4 corresponde al primer tratamiento térmico realizado **a 250 °C por 3 horas**, y presenta la formación de pequeños aglomerados. Como observamos en la imagen MEB aumentada (Figura 4.4 b.), no podemos distinguir aun la morfología final ni la separación entre ellos.

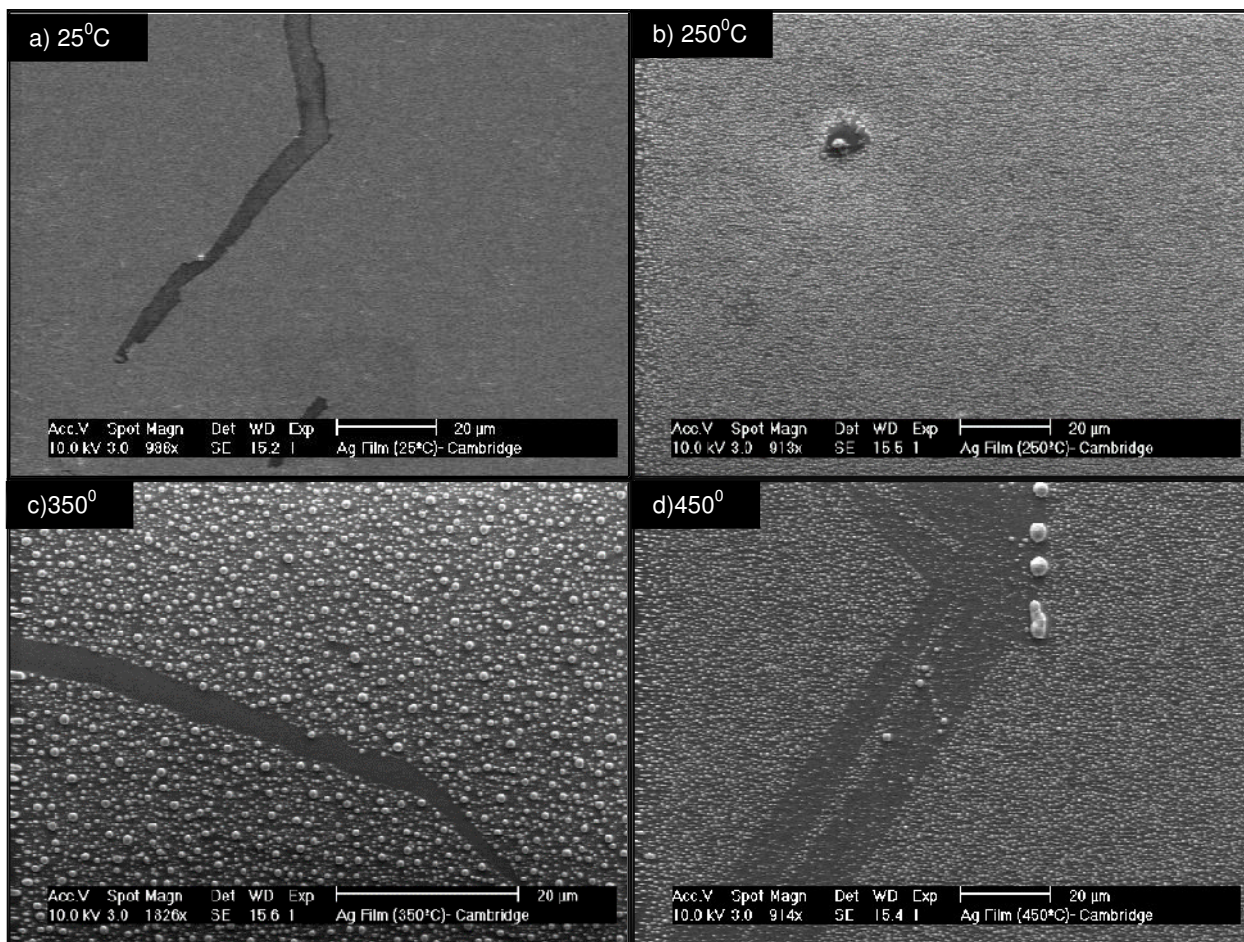


Figura 4.3 Imágenes SEM de películas delgadas de plata en un sustrato de óxido de silicio, con tratamientos térmicos de a)25°C, b) 250°C,c) 350 °C y d)450°C

A 350 °C (figura 4.3c), la película presenta un crecimiento de las islas con morfología granular, poco dispersa en el sustrato (SiO_2 amorfo). Esta morfología se debe al efecto

de la temperatura que ayuda a la migración de átomos y formación de islas más estables. Ahora, a 450°C tenemos una formación y crecimiento de islas con lo que algunas son de mucho mayor tamaño que otras, siendo las pequeñas de mayor número, esto lo discutiremos más adelante cuando hablemos del tamaño de isla.

Para la temperatura de 500°C , la morfología se hace más clara en cuanto a su tamaño y forma con lo que observamos en la figura 4.5a que además se puede distinguir la separación entre las islas. A 600 y 700°C , existe una mejor uniformidad y distribución de las islas sobre el sustrato, la película desaparece totalmente quedando solo la

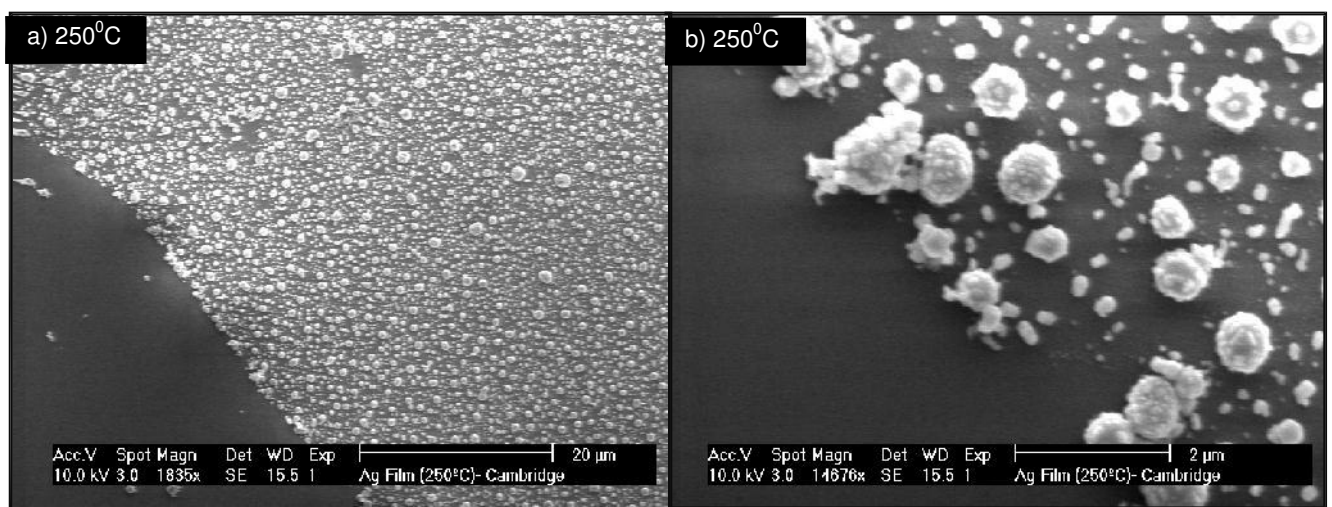


Figura 4.4 Imágenes SEM de películas delgadas de plata en un sustrato de óxido de silicio, con tratamientos térmicos de 3 horas a a) 250°C , y una ampliación en b) de la morfología a dicha temperatura

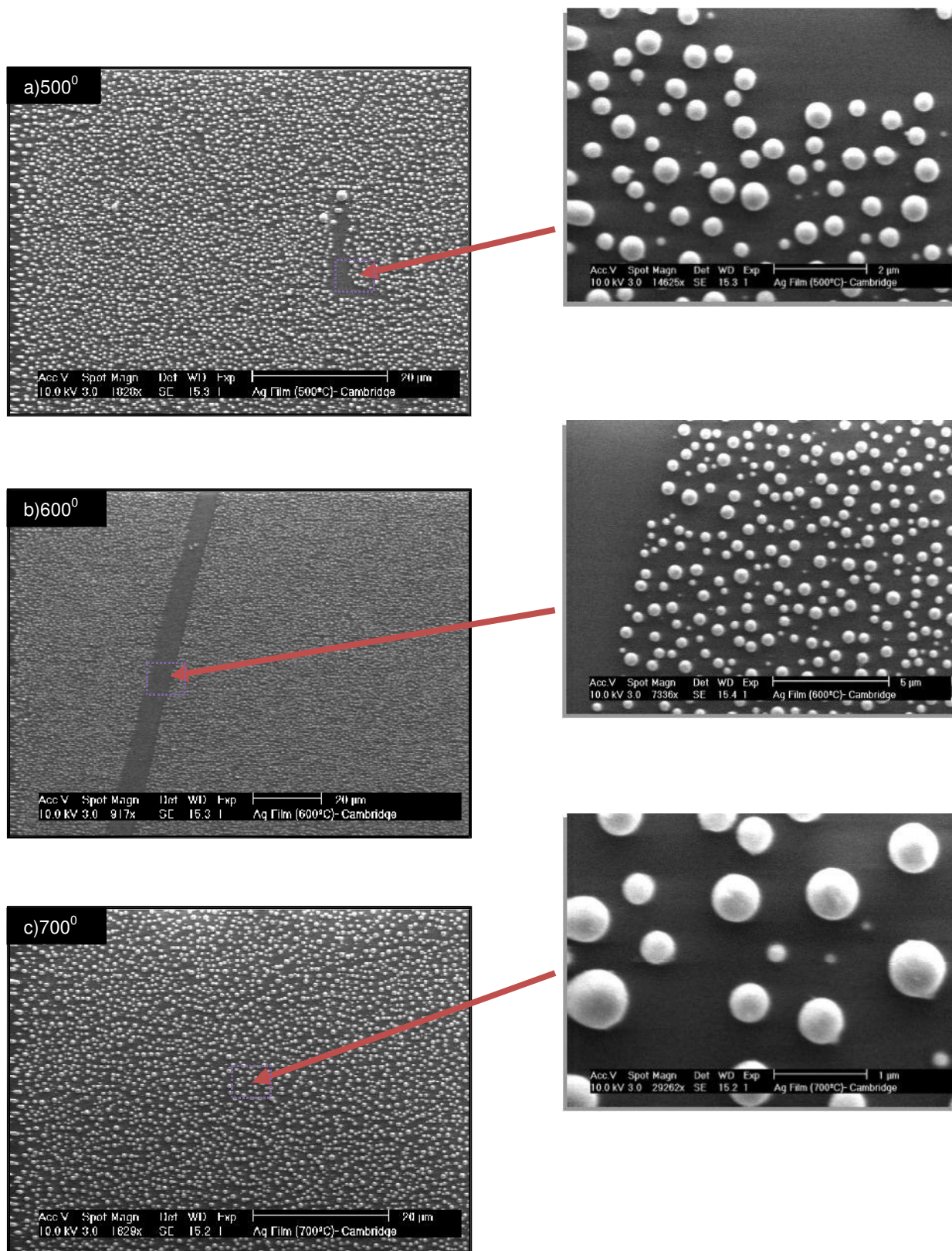


Figura 4.5 Imágenes SEM de películas delgadas de plata en un sustrato de óxido de silicio, con tratamientos térmicos de 3 horas a a) 500 °C, b) 600 °C y c) 700 °C mostrando su ampliación en algunas regiones

La morfología que reportamos en substratos de SiO_2 amorfo son similares a los encontrados por otros autores, donde establecen que el modo de crecimiento de la película es por Stranski- Krastanov en un sistema de evaporación; J.A. Venables *et. al*, (Venables J. , 1980) indica que la morfología superficial en películas metálicas tiende a formar aglomerados aislados por efectos de difusión. Sin embargo, la morfología puede cambiar cuando son crecidos en substratos de wolframio orientado (100) (Venables J. A., 1994) en los que han sido observadas islas hexagonales poco comunes en películas metálicas. Por otro lado, los métodos de deposición no influyen de manera directa en la morfología final obtenida por tratamiento térmico, en este sentido las películas **crecidas por sputtering** sobre substratos de Si (K S. , 2015) presentan tamaños de grano, alrededor de 80 nm (análogo por evaporación) y procesos de **deposición por Sol Gel** muestran similar morfología (Hashimoto, 2006). En resumen, por imágenes MEB observamos que el crecimiento de la película fue por Stranski- Krastanov ya que se favorece la formación de islas con el tratamiento térmico y esto se presenta en películas crecidas por este mecanismo, el recocido por 3 horas a diferentes temperaturas produjo difusión en la película, formando aglomerados granulares muy definidos.

4.1.2 Análisis por Microscopio de Fuerza Atómica

En la figura 4.6 a. mostramos la película depositada sin tratamiento térmico, la morfología es suave, sin grandes diferencia en las altura de las islas, debido a que los átomos de plata son depositados de forma aleatoria y, por migración de estos, van formando pequeñas islas, en el que los fenómenos de difusión en el proceso de deposición son los principales. La altura media de los granos esta alrededor de los 14.6 nm con un máximo medido por el equipo de 60.48 nm esto nos da un RMS pequeño cuyo valor es 5.03 nm. En nuestro primer tratamiento térmico a 250° C la morfología nos muestra una superficie más suave, que la película depositada, con la formación de algunas islas. Medimos una altura promedio de 147.5 nm con máximos de 924.7 nm lo que indica una mayor rugosidad RMS 127.4 nm.

A 350°C las islas comienzan a crecer en algunas regiones de la película, esto se espera debido a los procesos de difusión que se presenta en la película. Encontramos valores máximos de altura de 296.7 nm con un promedio de altura en la superficie de 159.8 nm. Similar comportamiento encontramos a 450°C.

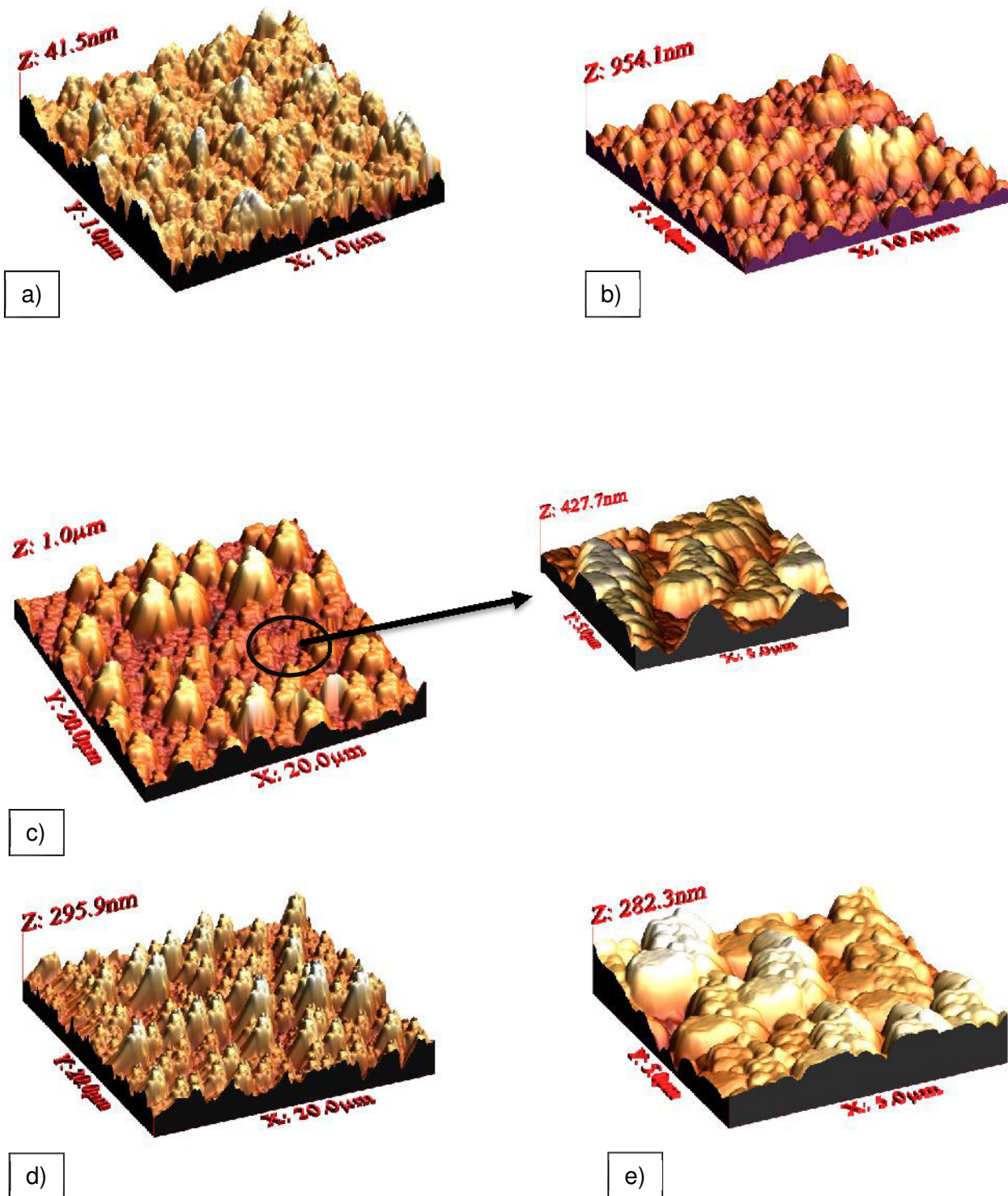


Figura 4.6 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica a) Muestra sin tratamiento térmico b) Recocido a 250°C c) Recocido a 350°C d) recocido a 450°C e) recocido a 600 °C

A 600° C sería un interesante tratamiento térmico porque el AFM nos indica un cambio en la morfología observando formas cilíndricas direccionadas, vemos que es el inicio

de un cambio en la superficie, sus valores de altura promedio 158.2 nm, similares a las anteriores temperaturas, con RMS de 44.1 nm. A temperaturas cercanas de fusión (961.8 °C), el recocido a 875°C presenta granos orientados cilíndricos, el efecto térmico es fuerte y los fenómenos de difusión son mayores a lo largo de las islas, que a lo ancho, formando alturas mayores a 300 nm (figura 4.9). Esto tendrá efectos importantes en la caracterización de rayos X, que explicaremos en la siguiente sección.

Las películas con tratamientos térmicos a 1000°C y 1100°C presentan granos orientados y cercanos entre sí, con alturas y RMS similares, cercanos a los anteriores mencionados (máximos de 300 nm y medias de 100 nm) que, como suponemos, es la altura de media de la película depositada. Suponemos que durante la solidificación los mecanismos de difusión ayudan a que los átomos de Ag migren y forme granos aleatorios y más uniformes.

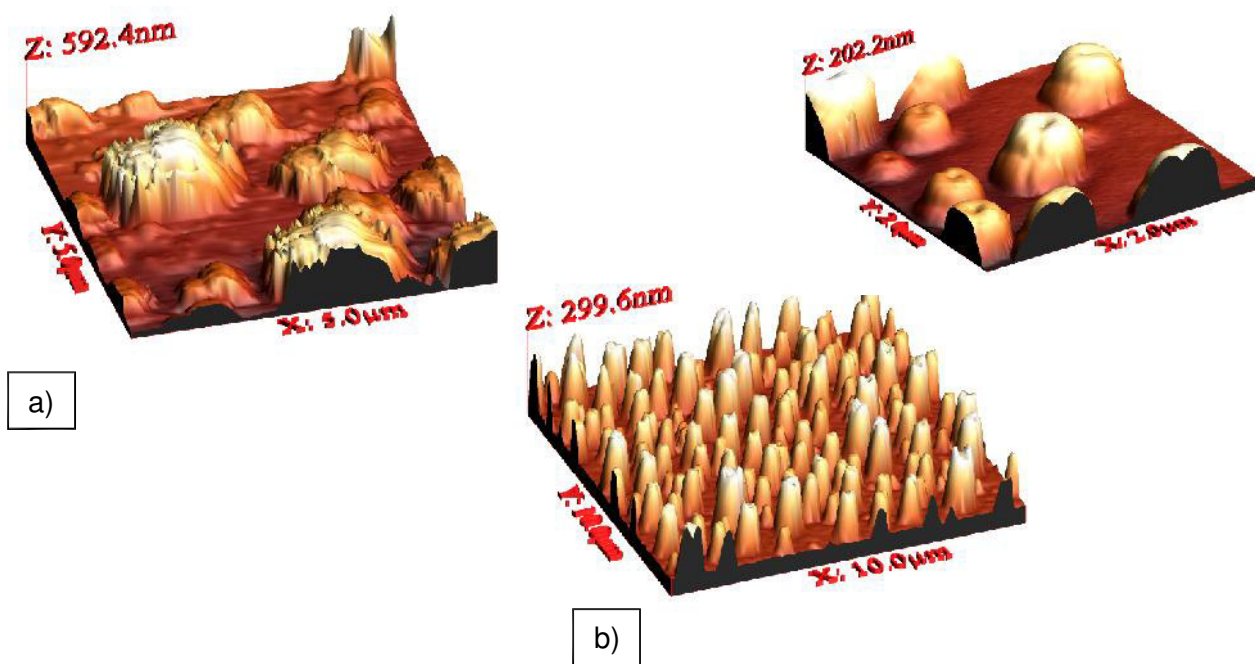


Figura 4.7 Imágenes de microscopía de fuerza atómica a) muestra 825 °C de tratamiento termico b) muestra 875 °C de tratamiento térmico

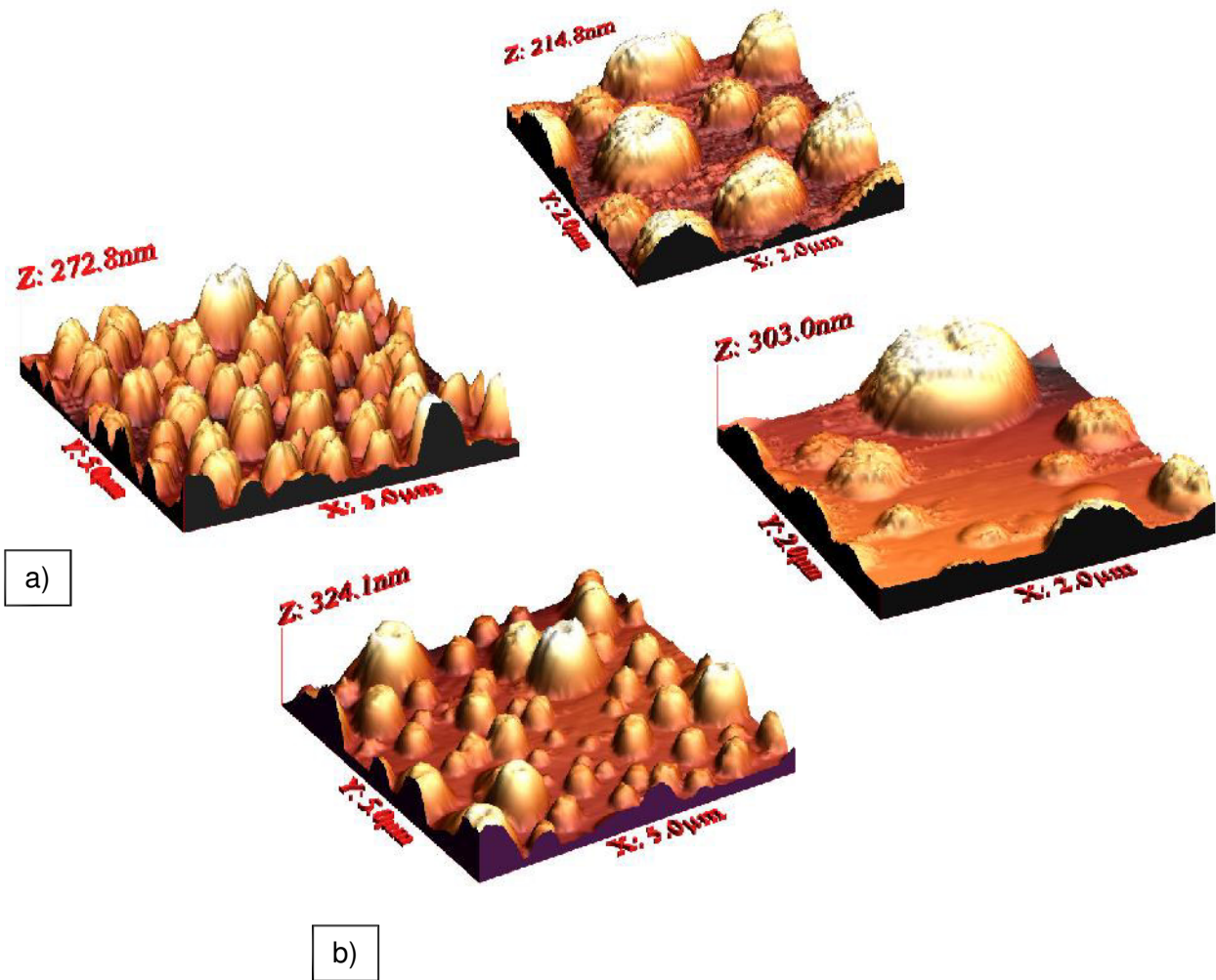


Figura 4.8 Imágenes de microscopía de fuerza atómica a) muestra 1000 °C de tratamiento térmico b) muestra 1100 °C de tratamiento térmico

Verificando con otros trabajos, en **substratos Zafiro** la morfología cambia considerablemente, tienen formas hexagonales y presenta cristalización (111), esto fue estudiado por F.X Bock (Bock, 2004). **Substratos de silicio orientado (111)** (J.A. Venables, 1994) muestran una morfología similar a la reportado en la presente tesis, resaltamos que en el presente trabajo pudimos hacer recocidos más largos en tiempo, asistiendo a la formación de islas. **En substratos de vidrio** crecidas por *sputtering* (Kapaklis, 138–142) la morfología es similar, pero no realizan tratamiento térmico por lo que solo podemos comparar las muestras depositadas. Por otro lado, métodos de **crecimiento por láser pulsado** presentan también morfología similar alrededor de 10000 pulsos con tratamientos térmicos a 300° C, encontrándose alturas alrededor de 290 nm (Alonso, 2009). Esto es muy interesante debido a que tenemos dos métodos de preparación diferente, pero con resultados análogos.

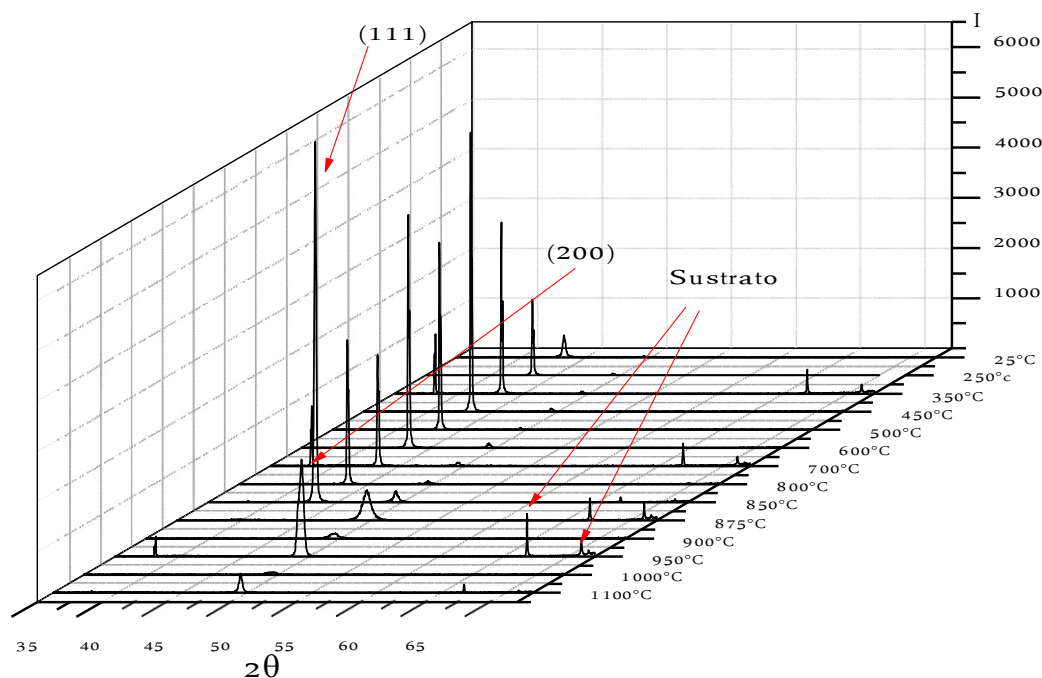


Figura 4.9 se observa los DRX para diferentes temperaturas, las direcciones (111) y (200) corresponden a 2θ 38.28° y 44.38°

4.2 Análisis Cristalino

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) se usó para estudiar la evolución estructural y cristalización de las películas delgadas de plata, y el efecto del tratamiento térmico en la estructura. Además, la orientación de los cristales formados después de la deposición. Las medidas de DRX fueron tomadas en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos utilizando un difractómetro de rayos X marca BRUKER AXS, modelo D8 Focus, con una radiación de Cu (K_α) y un detector contador de centelleo. El rango angular de barrido fue, como se muestra en los difractogramas, de 29° a 66° en 2θ usando una geometría Bragg-Brentano, con un paso de 0.02° y un tiempo de 4 segundos por paso. Los picos característicos de la plata (Ag) fueron identificados con el Power Diffraction

File (PDF) N°00-003-0921, en el que nos indica que los picos característicos están en 2θ igual 38.101° para la dirección [111] y 2θ igual a 44.6° para la dirección [200].

4.2.1 Análisis por Difracción de Rayos X

Los parámetros elegidos en el presente estudio corresponden principalmente para analizar los índices de Miller correspondientes a los planos cristalográficos de la plata [111] y [200]. Las temperaturas de estudio van desde los 250-1100°C como podemos ver en la figura 4.9.

La primera muestra, que es la perteneciente a la película depositada en la evaporadora (*As-grown*), notamos una ligera cristalización en la orientación [111] ver figura 4.10a. Este efecto está dado por dos razones principales: la primera es por orientaciones aleatorias o por estadística, que es parte del comportamiento de la plata en una muestra en polvo; la segunda es por efecto del sustrato, tal como se observó en otros trabajos con películas de cobre, oro y níquel (V. Luis De los Santos, 2009). Ahora, conforme avanzamos en otras temperaturas como: 250°C, 350°C, 450°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C y 825°C, la dirección [111] se mantiene y mejora con la temperatura como vemos en la figura 4.9, significa que por efecto del tratamiento térmicos, los cristales de la película se orientan en la dirección [111], autodifusión. La orientación [200] se encuentra oculta y ésta es observada sólo a escala logarítmica (figura 4.10b). La temperatura de recocido de 825°C presenta la máxima cristalización en la dirección [111], además nos muestra picos que pertenecen al sustrato (ver figura 4.10c y 4.10e). Similar cristalización se reportó en deposiciones de sputtering (Chiu, 2000).

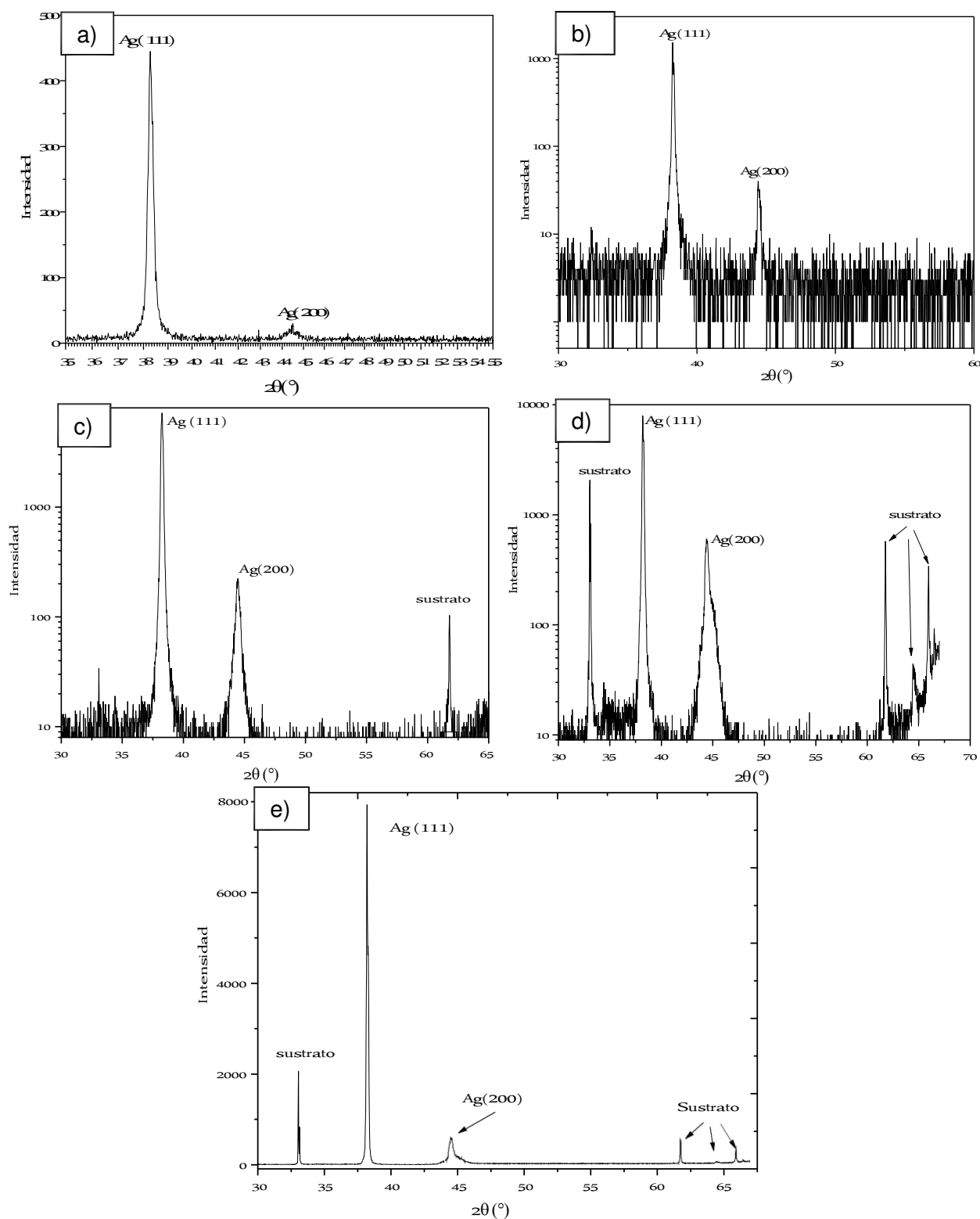


Figura 4.10 a) Muestra crecidas de Ag/SiO₂/Si. b) muestra a 250 °C de tratamiento térmico se muestra en escala logarítmica. c) recocido a 825 °C en escala logarítmica. d) recocido a 850 °C en escala logarítmica también. e) mostramos la temperatura de máxima cristalización 825 °C en escala lineal

En cuanto al segundo pico de difracción [200], este no se muestra afectado por la temperatura hasta los 800°C como podemos reportar en la figura 4.11, donde evidencia una cristalización orientada con un máximo a 950°C cercana a la temperatura de fusión (962°C), a esta temperatura la intensidad del pico [111] es mucho menor, siendo el principal solo el pico [200], por lo que podemos indicar una orientación preferencias a estas temperaturas. En la figura 4.11a es pequeño e imperceptible la medida de la orientación [111] aun en escala logarítmica (figura 4.11c). Pasando la temperatura de fusión 962, recocidos de 1000°C y 1100°C, observamos que este comportamiento preferencial en la dirección [200] permanece invariante, siendo esto muy importante porque a pesar que el material está en estado líquido por 3 horas y luego se enfría, este mantiene su cristalización preferencial, pero con grado de desorden debido al

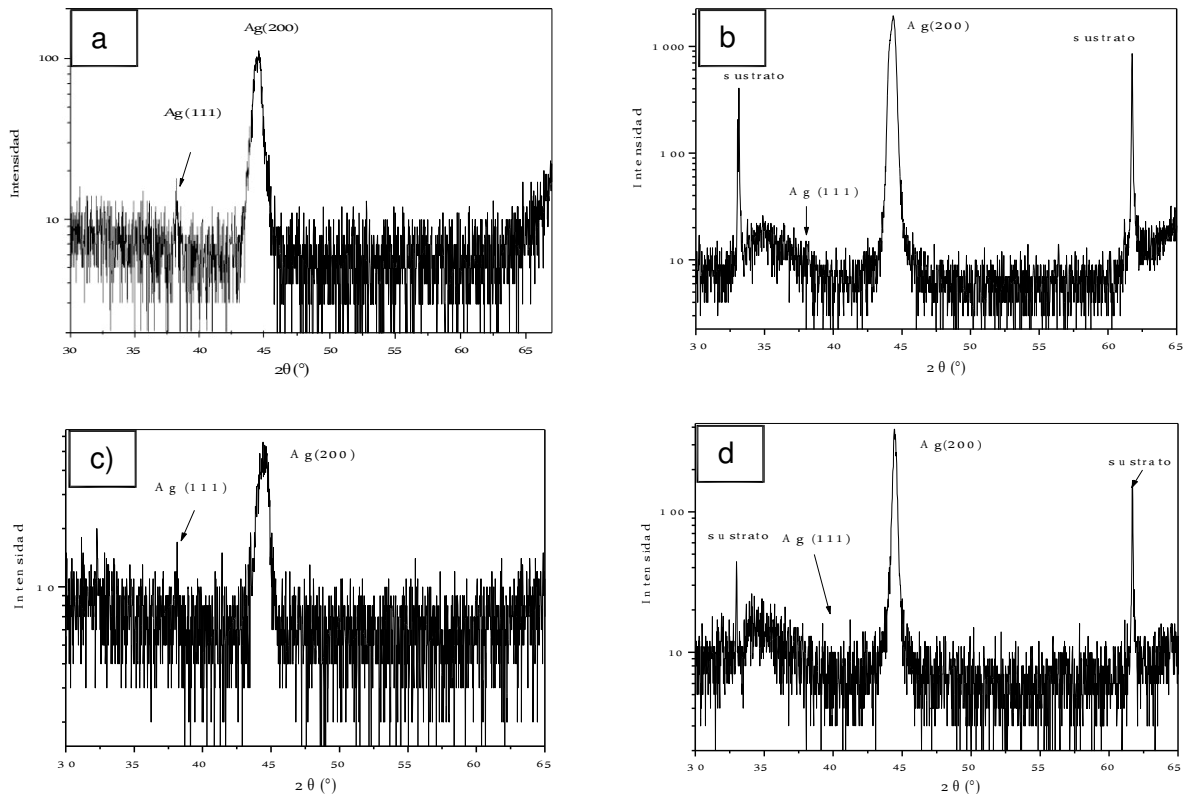


Figura 4.11 a) muestra el inicio del cambio en la cristalización alrededor de los 950 °C en b) mostramos a 900 °C c) 1000 °C y d) 1100 °C

background (ruido de fondo) que se observa, figura 4.11d.

4.3 Tamaño de Grano

Para calcular el tamaño de grano vamos a utilizar los datos obtenidos en las medidas de caracterización de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido. Con las medidas de difracción de rayos X, podemos determinar el tamaño de grano en la orientación (111) y (200). Para ello, del espectro de DRX seleccionamos el pico de nuestro interés, y medimos el ancho a media altura en radianes, estos valores serán reemplazados en la ecuación de Debye-Scherrer. Sin embargo, en algunas temperaturas no se pudo determinar debido a que la señal de la película es muy débil y se pierde en el background, solo picos bien definidos han sido tomados en cuenta. Así, utilizamos la ecuación de Debye-Scherrer, explicado en capítulos anteriores, ecuación 2.1. En el primer pico, (111), obtenemos un diámetro de grano pequeño, alrededor de 41 nm en la película sin recocido, porque este es el pico principal de cristalización, no podemos calcular el diámetro en la otra dirección de nuestro interés. Luego, a mayores temperaturas de recocido, 350° C y 450° C, vemos un aumento en el tamaño de grano hasta 70 nm para los 250° C. luego en las siguientes temperaturas entre los 350° C y 600° C el tamaño de grano en la dirección (111) se mantiene alrededor de los 70-80 nm.

A partir de la temperatura de 850° C, ya podemos calcular en la dirección (200) tamaños de grano orientado, encontrando valores cercanos a 40 nm a dicha temperatura, y conforme nos acercamos al punto de fusión de la plata este tamaño de grano disminuye a 24 nm para 950° C. Pasado el punto de fusión 1000° C, este valor disminuye hasta los 12 nm. En la figura 4.12 graficamos lo anterior descrito.

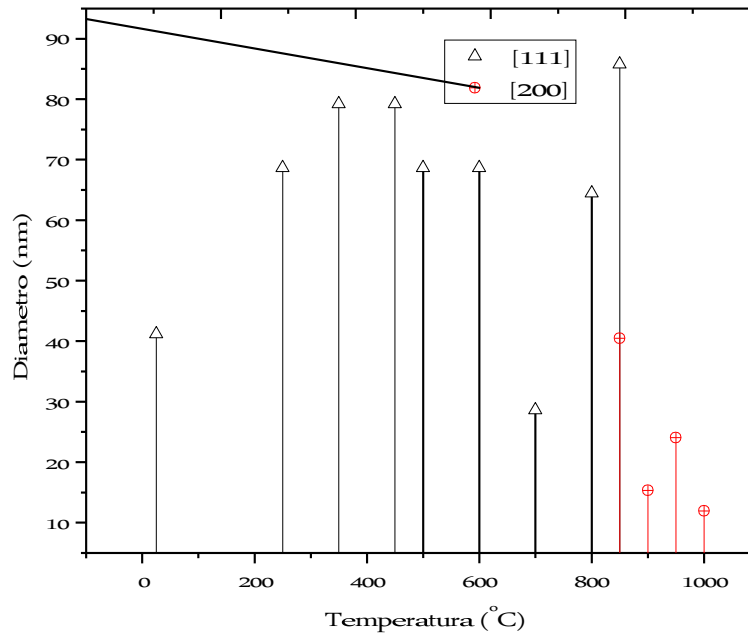


Figura 4.12 Tamaño de grano en las dos direcciones [111] [200]

En las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido, se realizó la medida manual de los diámetros de las islas formadas por efecto del recocido, como observamos en la figura 4.13. Los tamaños varían desde los 100 nm hasta los 1400 nm, esto debido a que algunas islas se juntan por difusión duplicando el tamaño. La temperatura que presenta la mayor uniformidad de las islas es 450° C, con islas de 551 nm de diámetro y de mejor distribución. Con respecto a las temperaturas, los tamaños de islas se mantienen en su mayoría entre los 400 nm a diferentes temperaturas de recocido. En la tabla 5.2 calculamos la media y su desviación estándar que nos indica la distribución de las islas. También presentamos información de los máximos y medias aritméticas.

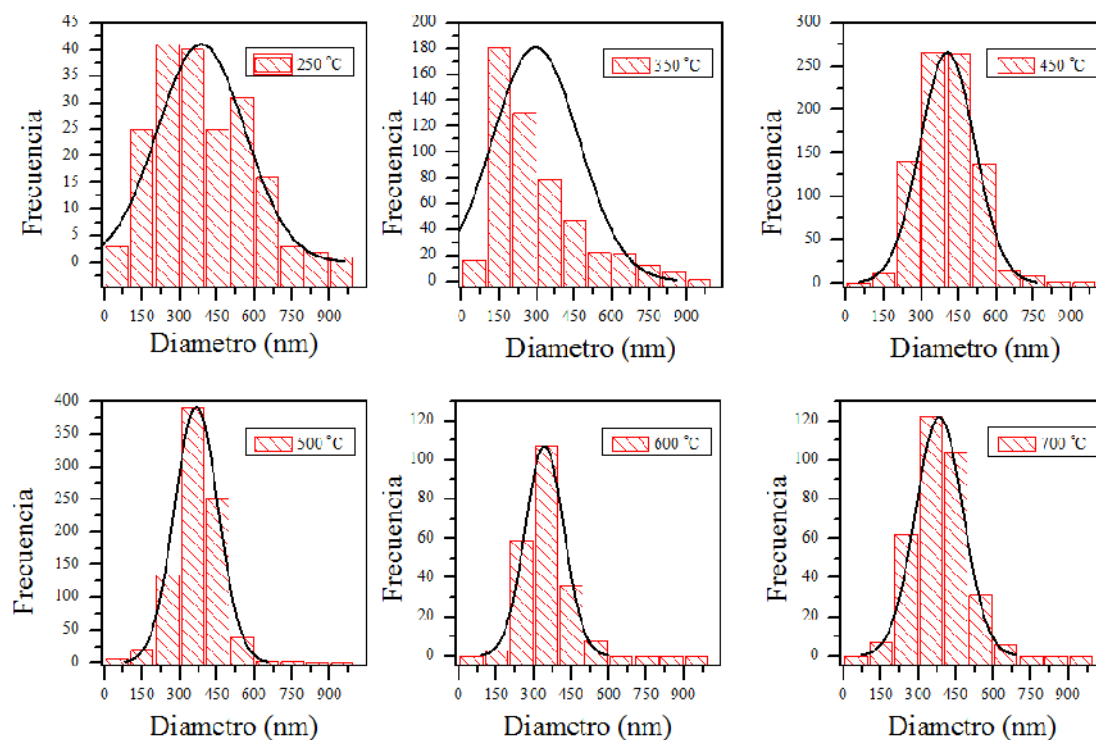


Figura 4.13 Distribución del tamaño de isla

Tabla 4.2 Medidas del tamaño de isla obtenidas por SEM

Recocido (°C)	muestreo	media (nm)	desviación (nm)	mínimo (nm)	máximo (nm)
250	187	385.8	175.6	63.9	997.5
350	517	294.7	171	59.8	788.2
450	849	406.6	116	139.4	1343.2
500	846	371	97.8	65.4	334.6
600	213	342	77.6	171.9	309.3
700	332	382.9	95.2	143.7	338.7

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

La película delgada y homogénea de plata fue depositada sobre sustratos de SiO_2/Si por deposición física de vapor. Imágenes MEB revelan que el mecanismo de crecimiento de la película fue por **Stranski-Krastanov o capa más isla**. El tratamiento térmico de recocido impulsó a la película hacia un estado de equilibrio. Así, imágenes MEB revelan que átomos de plata se aglomeran en **islas con una morfología globular**, mejorando con las temperaturas de recocido. **Los tamaños de islas varían desde los 100 nm hasta 1400 nm**. Su media se presenta alrededor de los 400 nm, y se mantiene casi constante a diferentes temperaturas. Medidas de microscopio de fuerza atómica, nos indica que la **rugosidad mejora con el tratamiento térmico**, y que aun pasando la temperatura de fusión la rugosidad se mantiene alrededor de los 45 nm, con alturas de casi 200 nm. Sin embargo, **a 875° C reportamos una morfología cilíndrica orientada**.

Se obtuvo una cristalización en la dirección [111] a temperaturas comprendidas entre 250°C y 850°C, **mejorando la cristalización con la temperatura de recocido**. Pasada esta temperatura la orientación en la cristalización cambia, por efecto del recocido, a la **dirección [200]**. Como se observa en los patrones de difracción de rayos X, **la mayor cristalización se presenta a 950°C**; pasada la temperatura de fusión de la plata (962° C) se mantiene esa dirección [200] pero con menor intensidad, como se observa en el difractograma de 1100°C. Finalmente, por la fórmula de Debye-Scherrer, se encontró un crecimiento máximo de grano en la dirección [111] alrededor de los 850°C con un tamaño de 85.78 nm; en la otra dirección de estudio [200] se encontró un **tamaño máximo de 40.46 nm a 850°C**.

5.2 Recomendaciones

- El creciente interés por las aplicaciones ópticas, las cuales dependen del tamaño del nanocrystal, incentivan a caracterizar aún más este tipo de materiales. Esto lo podemos identificar con medidas de microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en ingles). Recomendamos realizar medidas de estos nanocristales dentro de esas islas caracterizadas.
- Medidas de conductividad eléctrica para aplicaciones en electrónica o de conducción de calor, debido a que hemos reportado cambio en los planos cristalográficos.
- Medidas ópticas, debido a que la plata tiene interesantes propiedades en este campo. Medidas de transmisión UV-VIS ayudarían en dicha caracterización.

Bibliografía

- A.S. Ferlauto, G. F. (2004). Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors. *Thin Solid Films* , 455 – 456.
- Aaron Kobler, T. B. (2015). Nanotwinned silver nanowires: Structure and mechanical properties properties. *Acta Materialia*, 92, 299–308.
- al, A. L. (2013). ITO nanocrystals covalently linked to amorphous NbOx. *Nature*, 500, 323-326 .
- Alonso, J. (2009). Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser. *Applied Surface Science*, 255, 4933–4937.
- B. Rogers, S. P. (2008). *Nanotechnology: Understanding Small Systems*. Taylor Francis Group - CRC Press.
- Barmak, K. (2014). Crystal orientation mapping in scanning and transmission electron microscopes. *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*, 39–66.
- Beam, W. R. (1965). *Electronics of Solids*, McGraw-Hill Book Company. New York: Electronics of Solids, McGraw-Hill Book Company.
- Bock, F. (2004). Growth and structure of silver and silver oxide thin films on sapphire. *Thin Solid Films* , 468, 57–64.
- Cao, G. (2004). *Nanostructures and Nanomaterials*. Imperial College Press.
- Chiu, K.-F. (2000). Texture development in silver films deposited by ionised magnetron sputter deposition. *Thin Solid Films*, 358, 264±269.
- Chiu, K.-F. (2000). Texture development in silver deposited by ionised magnetron sputter deposition. *Thin Solid Films*, 358, 264-269.
- Colomban, S. K. (1998). Micro-Raman study of SiC fibre-oxide matrix reaction. *Elsevier Science Ltd.*, 29, 41-50.
- Cullity, B. D. (2000). *Elements of X-ray Diffraction*. London: Prentice-Hall International.
- D. Bernoulli, A. R. (2015). Improved contact damage resistance of hydrogenated diamond-like carbon (DLC) with a ductile α -Ta interlayer. *Diamond and Related Materials*, 58, 78–83.
- D. Gupta, D. G. (1978). *Grain Boundary Diffusion*. New York.

- Eliza Hutter, J. H. (2015). Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Advanced Materials*, 19, 1685 - 1706.
- Feng Tian, G. L. (2014). Advance in solid-state purification technology for metals. *Journal of alloys and compounds*, 176-184.
- Giacovazzo, C. (1992). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press.
- Giancoli, D. C. (1995). *Physics: Principles with Applications*. London: London: Prentice Hall.
- Gorge, J. (1992). *Preparation of thin films*. New York: Marcel Dekker.
- Guozhong Cao. (2004). *Nanostructures and Nanomaterials*. Washington, USA: Imperial College Press.
- Hadi Savaloni, A. E. (2011). Fabrication, characterization and some applications of graded chiral zigzag shaped nano-sculptured silver thin films. *Applied Surface Science*, 257, 9425–9434.
- Haoyan Wei, H. E. (2009). From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 459–465.
- Hashimoto, N. (2006). Cycle performance of sol–gel optical sensor based on localized surface. *Sensors and Actuators B*, 113, 382-388.
- Hassan Arida, Q. M. (2009). Microfabrication, characterization and analytical application of a new thin-film. *Electrochimica Acta*, 54, 3543–3547.
- Health, J. R. (1998). Covancy in semiconductor quantum dots. *Chem. Soc. Rev*, 27, 65-71.
- Hiroshi, N. (2014). Defects in Metals. *Physical Metallurgy (Fifth Edition)*, 1, 561–637.
- Hsin-Fang Lee, J.-L. W.-Y. (2013). Enhanced photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized solar cells by incorporating SiO₂ nanoparticles in binary ionic liquid electrolytes. *Thin Solid Films*, 2-6.
- <http://web.physics.ucsb.edu>. (s.f.). (National Science Foundation for supporting the AFM research) Recuperado el 13 de octubre de 2014, de <http://web.physics.ucsb.edu/~hhansma/biomolecules.htm>
- Hyung-Jun Jeon, S.-C. Y. (2003). Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method. *Biomaterials*, 24, 4921–4928.
- J. Messier, F. K. (1989). *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, NATO ASI Series E: App S, 162.

- J.A. Venables, J. D. (1994). Direct Observation of The Nucleation and Growth Modes of Ag/Si 111). *Surface Science*, 299, 798-817.
- JohnL.Vossen, W. K. (1991). *Thin Film Processes*. United Kingdom: Academic Press Limited.
- K, S. (2015). Morphology and optical properties of sputter deposited silver nanoparticles on plain, textured and antireflection layer coated textured silicon. *Applied Surface Science*, 347, 651–656.
- K, W. (2012). Mineral Commodity Summaries. *U.S. Geological Survey*. USA\.
- Kaltenbach, T. (1999). Assessment of diffusion processes in thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54, 363–368.
- Kapaklis, V. (138–142). Growth of thin Ag films produced by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films* , 510, 2006.
- Kim, D.-k. (2012). Effect of SiO₂ passivation overlayers on hillock formation in Al thin films. *Thin Solid Films*, 520, 6571–6575.
- Li, F.-J. (2009). Mechanism of droplet generation in silver thin films for organic light-emitting diode displays. *Thin Solid Films*, 517, 2941–2944.
- Lugscheider, E. (1996). Comparison of the structure of PVD-thin films deposited with. *Surface and Coatings Technology*, 87, 177-183.
- M.R. Rashidian Vaziri, F. H. (2015). Optical and structural properties of copper nanostructured thin films prepared by pulsed laser deposition. *International Journal for Light and Electron Optics*, 126, 1348-1351.
- Madou, M. J. (2002). *Fundamentals of Microfabrication the Science of Miniaturization*. London.: Second Edition, CRC Press .
- Mehraj, S. (2015). Annealed SnO₂ thin films: Structural, electrical and their magnetic properties. *Thin Solid Films*, 589, 57-65.
- Mirutu Hashimoto, T. N. (1991). Effect of the predeposition of gold, silver, tin or lead on the growth and crystallization processes of amorphous antimony layers. *Thin Solid Films*, 199, 71–83.
- NOWACKI, J. (1988). Micromechanics of Materials with Piezoelectric Effect Dislocations in Dielectrics. *Applied Electromagnetics in Materials*, 3–5 .
- Oatley, C. W. (1972). *Scanning Electron Microscopy*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Oleksandr Malik, F. J.-W. (2008). Digital output silicon optical sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 142, 196–202.

- Paul H. Mayrhofer, C. M. (2006). Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*, 51, 1032-1114.
- Pearsall, T. P. (1991). *Strained-Layer Sperlattices: Materials Science and Technology*. United Kingdom: Academic Press Limited.
- Placidi, E. (2000). Scaling law and dynamical exponent in the Volmer–Weber growth mode: silver on GaAs(001). *Materials Science and Engineering: B*, 69-70, 243–246.
- (s.f.). *Power Difrraction File number 03-0931*.
- R. Castanet. (1978). Thermodynamic investigation of copper + silicon melts. *Mater. Sci. Eng.* , 93, 787–791.
- R. Jolly Bose, R. S. (2015). Effect of thermal annealing on the phase evolution of silver tungstate. 239–244(145).
- Rossignol, J. (2012). Non-destructive technique to detect local buried defects in metal sample by scanning microwave microscopy. *Sensors and Actuators A: Physical*, 186, 219–222.
- Scheel, H. J. (2000). Historical aspects of crystal growth technology . *Journal of Crystal Growth*, 211, 1-12.
- Seebauer, E. G. (2010). Trends in semiconductor defect engineering at the nanoscale. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70, 151–168.
- Shinde, N. (2014). A green synthesis method for large area silver thin film containing nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 136, 19–25.
- Shinde, N. (2014). Biosynthesis of large area (30×30 cm²) silver thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 22, 28–36.
- Sudha, A. (2015). Effects of annealing temperature on structural and electrical properties. 157(19-22).
- V. Luis De los Santos, D. L. (2009). Crystallization and surface morphology of Au/SiO₂ thin films following furnace and flame annealing. *Surface Science*, 603, 2978-2985.
- V. Palermo, A. P. (2006). Silicon carbide nanocrystals growth on Si(1 0 0) and Si(1 1 1) from a chemisorbed methanol layer. *Surface Science*, 600, 1140–1146.
- Venables, J. (1980). Direct Observation of The Nucleation and Growth Modes. *Surface Science*, 95, 411-430.

- Venables, J. A. (1994). Atomic processes in crystal growth. *Surface Science*, 300, 798-817.
- William. (2012). Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries*. USA.
- Zangwill, A. (1988). *Physics at Surfaces*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Zhizhe Wang, C. Z. (2014). Improvement of transparent silver thin film anodes for organic solar cells with a decreased percolation threshold of silver. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 127, 193–200.